Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

171. BAND, 1. HEFT

MIT 15 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 9. NOVEMBER 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 171 **Inhaltsverzeichnis** Heft 1

Originalabhandlungen

Tannert, S., Über eine einfache, automatisch arbeitende Unterdruckregulierung zur Erzielung konstanter Soge mit Wasserstrahlpumpen bei stark variablem Wasserdruck. Mit 2 Textabbildungen 1

Banerjea, D., and B. Chakravarty, Amperometric Determination of Copper with Mandelamidoxime. With 2 Figures in the Text 4

Gundlach, H., Beitrag zur flammenphotometrischen Strontiumbestimmung in strontiumarmen Mineralen. Mit 6 Textabbildungen 9

Korkisch, J., und P. Antal, Methode zur Anreicherung von Thorium aus salpetersaurer äthylalkoholischer Lösung am stark basischen Anionenaustauscher Dowex-1. Anwendung zur Bestimmung von Thorium in Silicatgesteinen 22

Jangg, G., W. Ochsenfeld und F. Habashi, Bestimmung geringer Urangehalte in Gesteinen und Rohphosphaten. Mit 3 Textabbildungen 27

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

171. BAND

MIT 103 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959/60

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen und das der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung, vorbehalten. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Springer-Verlag OHG / Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 171. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Abd El Raheem, A. A., Abdel Aziz Amin and Farouk A. Osman, Omega Chrome Black Blue G as a Colorimetric Reagent for the Microdetermination of Various Cations. With 8 Figures in the Text 420

Agrawal, S. P., R. C. Aggrawal and T. N. Srivastava, Use of p-Cresotic Acid and its various Derivatives for the Estimation of Thorium and Zirconium 91

Banerjea, D., and B. Chakravarty, Amperometric Determination of Copper with Mandelamidoxime. With 2 Figures in the Text 4

Berger, W., und H. Elvers, Qualitative Kationenanalyse unter Verwendung von Metallindicatoren. II. Mitteilung. Untersuchungen mit Pyridylazonaphthol (PAN) 185

Berger, W., und H. Elvers, 1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol (PAN) als photometrisches Reagens. Bestimmung von Zink und Cadmium in Nickel. Mit 3 Textabbildungen 255

Blasius, E., und F. Wolf, Ionenumtausch an Austauschern in wasserähnlichen Lösungsmitteln. Mit 1 Textabbildung 88

Cornides, I., New Method of Mass Spectrometric Analysis of Gas Mixtures Containing Molecules of Identical Mass Number 431

Egger, K., Zur Chromatographie von Flavonolaglykonen in einem Chloroform-Essigsäure-Wassergemisch. Mit 1 Textabbildung 96

Gregorowicz, Z., Redoxindicatoren in der Spurenanalyse. Colorimetrische Bestimmung von Kupfer(II) mit Variaminblau. Mit 5 Textabbildungen . 246

Gundlach, H., Beitrag zur flammenphotometrischen Strontiumbestimmung in strontiumarmen Mineralen. Mit 6 Textabbildungen 9

Gutmann, V., und G. Schöber, Polarographische Untersuchungen in wasserfreiem Dimethylsulfoxyd. I. Mitteilung 339

Hartkamp, H., Die Bestimmung des Vanadiums durch photometrische Titration. Mit 5 Textabbildungen 262

Hirsjärvi, V. P., E. Kenttämaa, M. Suurinkeroinen, B. Aimonen und R. Martti, Über die Bestimmung von Fluor in Gegenwart einiger störender Ionen 354

Jackwerth, E., und H. Specker, Photometrische Wasserbestimmung in Ketonen, Estern und Äthern. Mit 4 Textabbildungen 270

Jangg, G., W. Ochsenfeld und F. Habashi, Bestimmung geringer Urangehalte in Gesteinen und Rohphosphaten. Mit 3 Textabbildungen 27

Khalifa, H., M. Hamdy and A. Soliman, Back Titration with Mercuric Nitrate in Alkaline Medium. Estimation of small Amounts of Lanthanum and Analysis of its Binary Mixtures with some other Metals. With 1 Figure in the Text 178

Khopkar, S. M., and A. K. De, Rapid Extraction of Copper(II) with 2-Thenoyltrifluoroacetone. Direct Colorimetric Determination in the Organic Phase. With 2 Figures in the Text 241

Korkisch, J., und P. Antal, Methode zur Anreicherung von Thorium aus salpetersaurer äthylalkoholischer Lösung am stark basischen Anionenaustauscher Dowex-1. Anwendung zur Bestimmung von Thorium in Silicatgesteinen 22

Korkisch, J., und M. Osman, Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums. V. Solochrome Violet R als Reagens zur spektrophotometrischen Bestimmung von Mikrogrammengen Zirkonium. Mit 3 Textabbildungen . . 107

Korkisch, J., und M. Osman, Solochrome Violet R als Reagens zur spektrophotometrischen Bestimmung von Mikrogrammengen Molybdän. Mit 3 Textabbildungen 349

Seite

Lux, H., T. Niedermaier und K. Petz, Die „Dreiphasentitration" als neues analytisches Hilfsmittel. I. Die Bestimmung kleiner Mengen Silber. Mit 1 Textabbildung 173
Mahr, C., und B. Seeger, Titrationsverfahren mittels Redoxverschiebung. I. Die maßanalytische Kupferbestimmung mit Eisen(II)-sulfat. Mit 2 Textabbildungen 343
Mázor, L., und M. K. Pápay, Beiträge zur colorimetrischen Bestimmung des Penicillins in Form des Eisen(III)-hydroxamatkomplexes. Mit 4 Textabbildungen 98
Neeb, R., Anodische Amalgamvoltammetrie. I. Grundlagen des Arbeitsverfahrens. II. Die Bestimmung kleiner Mengen von Pb, Cd, Bi und Tl. Mit 17 Textabbildungen 321
Nielsch, W., und L. Giefer, Zur Bestimmung von Pyridin und seinen Derivaten mit Chlorcyan und Barbitursäure. Mit 4 Textabbildungen 401
Pungor, E., und E. É. Zapp, Beiträge zur Hochfrequenztitration des Aluminiums. Mit 7 Textabbildungen 161
Sommer, L., Über Reaktionen von Titan(IV) in wasserfreiem Medium . . . 410
Tannert, S., Über eine einfache, automatisch arbeitende Unterdruckregulierung zur Erzielung konstanter Soge mit Wasserstrahlpumpen bei stark variablem Wasserdruck. Mit 2 Textabbildungen 1
Wickbold, R., Die Anreicherung sehr kleiner Mengen Kieselsäure durch Ionenaustausch. Mit 3 Textabbildungen 81
Wilson, R. F., L. J. Baye and J. James, Amperometric Determination of Palladium with 2-(o-Hydroxyphenyl) Benzoxazole. With 1 Figure in the Text 103
Wroński, M., Mercurimetrische Bestimmung von Allylalkohol 177
Ziegler, M., Die Extraktion von Übergangsmetallen als Polyglykol-Oxonium-Komplexe und der Nachweis von Kobalt als Polyäthylenglykol-Rhodano-Kobaltat(II) 111
Ziegler, M., H. Sbrzesny und O. Glemser, Die Trennung des Silbers von Blei durch Extraktion als Tributylammonium-silberrhodanid 250

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur (G. Charlot; K. Schwabe; J.-A. Gautier) 193
Flammenphotometrie (R. D. Bond und H. C. T. Stace) 195
Gaschromatographie (E. C. Ormerod und R. P. W. Scott; W. Kuhn, A. Narten und M. Thürkauf; L. J. Schmauch) 195
Papierchromatographie (H. Sulser) 197
Anwendung radiochemischer Methoden in der analytischen Chemie (I. P. Alimarin) 197
Vollständigkeit der Phosphatabtrennung in der qualitativen Halbmikroanalyse (P. H. Bailey und R. W. C. Broadbank) 197
Infrarotspektroskopische Methode zur Bestimmung der Kristallwassergehalte (D. S. Gorbenko-Germanov, R. A. Zenkova und D. L. Bolotina) . . . 197
Untersuchungen über die Extraktion von Metallen mit anderen Metalldithiozonaten (J. Minczewski und H. Maleszewska) 198
Bestimmung reduzierender Substanzen mit Tetrazolblau (I. E. Bush und M. M. Gale) 198
Acidimetrische Titrationen in wäßrigen und in nichtwäßrigen Lösungen (J. T. Stock, W. C. Purdy und Th. R. Williams; J. P. Schwing und L. B. Rogers) Mit 2 Textabbildungen 198

Seite

Hydrazinometrische Titration (A. Berka und J. Zýka) 199
Komplexometrische Rücktitrationen mit Wismut- und Bleinitratlösungen sowie Pyrogallolrot und Brompyrogallolrot als Indicatoren (M. Malát, V. Suk und M. Tenorová; V. Suk, M. Malát und A. Jeníčková; A. Jeníčková, V. Suk und M. Malát) 199
Thermische Beständigkeit von Substanzen, die für Maßlösungen verwendet werden (Cl. Duval, C. Wadier und Y. Servigne; Cl. Duval, C. Wadier und Y. Servigne) 200
Verbindung, die mit Schwermetallsalzen innere Komplexe bildet (W. Górski, M. Zołnierowicz und T. Lipiec) 201
Flammenphotometrie (M. T. Kelley, D. J. Fisher und H. C. Jones) 359
Säulenchromatographie (G. Claxton, M. Verzele). Mit 1 Textabbildung. . . 360
Quantitative radiochemische Analyse durch Ionenaustausch (L. R. Bunney, N. E. Ballou, J. Pascual und S. Foti; L. Wish; E. C. Freiling, J. Pascual und A. A. Delucchi) 360
Eriochromschwarz T und dessen Calcium- und Magnesium-Derivate (H. Diehl und F. Lindstrom; A. E. Harvey jr., J. M. Komarmy und G. M. Wyatt; A. Young und T. R. Sweet; G. Schwarzenbach und W. Biedermann) . . 361
Mikrobestimmung von Wasser durch Titration mit Karl-Fischer-Reagens (E. L. Bastin, H. Siegel und A. B. Bullock; F. D. Peters und J. L. Jungnickel) 361

II. Analyse anorganischer Stoffe

Literatur (Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, a) System-Nr. 42, Zr, Nr. 43, Hf, Nr. 45, Ge; b) Sonderband: Systematik der Sachverhalte; G. Jander und H. Spandau; H. Biltz, W. Klemm und W. Fischer) . 37
Uran (A. R. Striganov, F. F. Gavrilov und S. P. Efremov; V. Panduranga Rao und G. Gopala Rao; W. J. Maeck, G. L. Booman, M. C. Elliott und J. E. Rein; F. Aoki, S. Yajima und T. Kurosawa; G. Poulaert und S. Zmysłowska; J. K. Brody, J. P. Faris und R. F. Buchanan; M. Fred, N. H. Nachtrieb und F. S. Tomkins) 38
Bedeutung von Mikro- und Ultramikromethoden bei der Isolierung von Plutonium (M. Cefola; A. A. Benedetti-Pichler und M. Cefola; P. L. Kirk, R. Craig, J. E. Gullberg und R. Q. Boyer; B. B. Cunningham und L. B. Werner) 41
Bestimmung von Mikromengen Gallium (R. H. A. Crawley; G. W. C. Milner, A. J. Wood und J. L. Woodhead) 41
Bestimmung kleiner Mengen Indium (J. E. Johnson, M. C. Lavine und A. J. Rosenberg) 42
Titan (K. L. Cheng) 42
Bestimmung des Isotopenverhältnisses $^{14}N : {}^{15}N$ in gasförmigem Stickstoff oder in Stickoxyden (H. P. Broida und M. W. Chapman) 43
Spektralphotometrische Bestimmung kleiner Mengen von Nitrationen, Nitriten neben Nitraten und von Nitriten und Nitraten als Summe (F. L. Fisher, E. R. Ibert und H. F. Beckman) 43
Colorimetrische Bestimmung von Phosphat als Molybdänblau (E. S. Dellamonica, E. W. Bingham und Ch. A. Zittle) 44
Chlorid (A. G. Loscalzo und A. A. Benedetti-Pichler; de Saint Venant) . 44
Bestimmung von Perchloraten in Mischungen (E. Kurz, G. Kober und M. Berl) 44
Qualitativer Nachweis von Perrhenat (N. Ghosh) 45
Bestimmung kleiner Kobaltmengen (L. G. Bartha und S. Görög) 45
Flammenphotometrische Bestimmung von Lithium, Natrium, Kalium und Calcium (H. Barańska) 114
Natrium (R. D. Bond und J. T. Hutton) 115
Bestimmung von Natrium und Kalium in Gemischen (G. Gabrielson) . . . 115
Calcium (H. Weisz) 116

Seite

Bestimmung von Barium als Sufat in Gegenwart von Eisen (Y. Jeannin und Cl. Duval) 116
Nachweis von Barium und Strontium durch Tüpfeln mit Natriumrhodizonat (H. Weisz) 116
Germanium (N. F. Kazarinova und N. L. Vasilieva) 117
Trennung von Titan und Zirkonium mit Ionenaustauschern (T. A. Beljavskaja, I. P. Alimarin und I. F. Kolosova) 117
Turbidimetrische Mikrobestimmung des Phorphors als Strychninphosphomolybdat (A. J. Hegedüs und M. Dvorszky) 118
Nachweis von Sulfationen (H. Weisz) 118
Kalium (A. I. Krupkin; A. I. Krupkin und V. L. Konovalov) 202
Bestimmung des ^{137}Cs-Gehaltes von Spaltprodukten (F. Aoki, S. Yajima und T. Kurosawa) 202
Papierelektrophorese von ^{137}Cs in Tracerkonzentration in Gegenwart von Kaliumhexacyanoferrat(II) oder Kaliumhexacyanoferrat(III) (G. C. Casinovi und M. Lederer) 202
Potentiometrische Bestimmung von Kupfer(II) (E. R. Nightingale jr.) . . 202
Spektrophotometrische Bestimmung von Beryllium und Fluorid (L. Silverman und M. E. Shideler) 203
Colorimetrische Bestimmung von Magnesiumspuren (H. Ogata und K. Hiroi) 203
Flammenphotometrische Calciumbestimmung in Gegenwart anderer Elemente (M. Puffeles und N. E. Nessim) 204
Mitfällung von Ba^{2+}- und Ca^{2+}-Ionen beim Fällen der Sulfide von Nickel, Zink und Kobalt mit Thioacetamid (J. Hejwowski, A. Korkuć, K. Maroszyńska, I. Parszewska und T. Lipiec) 204
Flammenphotometrische Cadmiumbestimmung (P. T. Gilbert jr.) 204
Indirekte mercurimetrische Bestimmung von Cadmium, Kobalt, Nickel und Zink über ihre Pyridin-Rhodanidkomplexe (J. Bognár und S. Sárosi; J. Bognár; G. Spacu und J. Dick; J. Bognár und O. Jellinek; G. Spacu; G. Spacu und M. Kuras; G. Spacu und R. Ripan; G. Spacu und C. G. Marcarovici) 205
Gravimetrische Bestimmung von Scandium mit unterphosphoriger Säure (D. R. Bomberger) 205
Abtrennung des Lanthan-140 vom Barium-140 (N. Ikeda und H. Ebihara) . 206
Trägerfreies Praseodym-144 (M. Yagi) 206
Thorium (S. K. Datta; R. A. Nagle und T. K. S. Murthy) 206
Uran (P. R. Subbaraman, N. R. Joshi und J. Gupta; Ju. V. Moračevskij, A. I. Beljaeva und S. V. Ivanova) 207
Kritische Untersuchung bekannter radiochemischer Abtrennungsmethoden für Indium (D. N. Sunderman, I. B. Ackermann und W. W. Meinke; W. W. Meinke; R. Bock, H. Kusche und E. Bock; J. E. Hudgens und L. C. Nelson; J. Wada und R. Ishi; D. N. Sunderman; H. G. Hicks, R. S. Gilbert, P. C. Stevenson und W. H. Hutchin; K. A. Kraus, F. Nelson und G. W. Smith) 208
Thallium (N. I. Bašilova) 209
Gemeinsame Bestimmung von Carbonat- und Hydrogencarbonation (G. B. Pasovskaja) 209
Bestimmung gelöster Kieselsäure (A. K. Sundaram und M. Sundaresan) . . 210
Blei (A. I. Busev und M. I. Ivaniutin; A. I. Busev und M. I. Ivaniutin; M. Vancea und M. Volusniuc; V. A. Kremer, E. I. Vajl', F. P. Frizjuk und L. S. Sončik; V. A. Kremer und E. I. Vajl') 210
Salpetersäure und Nitrat (T. Murakami) 211
Bestimmung des Arsen(III)-oxydgehaltes (J. W. Menary; Brentano) . . . 212
Colorimetrische Bestimmung von Antimon und Zinn nebeneinander (Z. Marczenko) 212
Wismut (H. Sikorska-Tomicka und K. Czerepko; K. Czerepko und H. Sikorska-Tomicka; H. Sikorska-Tomicka, J. Popowicz und K. Czerepko; K. Czerepko) 213

Seite

Papierchromatographische Trennung von Wismut und Cadmium (J. A. Cochi-Frugoni) 213
Sulfat (R. Belcher und W. I. Stephen; R. Belcher, A. J. Nutten und W. I. Stephen; R. Belcher, A. J. Nutten, E. Parry und W. I. Stephen; T. A. Bengtsson) 213
Argentometrische Bestimmung von Halogeniden, Cyaniden, Rhodaniden sowie Kalium mit Variaminblau als Redoxindicator (L. Erdey, I. Buzás und K. Vigh) 214
Chloridbestimmung (D. T. Lefferts) 214
Polarographische Bestimmung von Jod in wäßriger Lösung (Z. Przybylski) . 215
Eisen (S. Sommer; N. F. Davis, C. E. Osborne jr. und H. A. Nash) 215
Kobalt (F. Modrjanu und N. Iorga; K. Ray und B. Das Sarma; G. Goldstein, D. L. Manning und O. Menis) 216
Colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Nickel (B. Das Sarma und K. R. Ray) 217
Papierchromatographisches Verhalten der Oxalatkomplexe von Nickel, Kobalt, Eisen(II) und Eisen(III) (E. J. Singh und A. K. Dey) 217
Abtrennung von Palladium von anderen Metallen (G. B. S. Salaria) 217
Spektralphotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Platin (S. S. Berman und E. C. Goodhue) 218
Literatur (H. Lux) 434
Photometrische Kaliumbestimmung mit Diliursäure (R. Palouš, V. Pavelka und M. Mára) 434
Calcium, Magnesium (P. F. Lott und K. L. Cheng; P. F. Lott und K. L. Cheng) 434
Bestimmung von Zink mit 2-(2-Hydroxy-5-methoxyphenylazo)4-methylthiazol (T. Yanagihara, N. Matano und A. Kawase) 435
Seltene Erden (R. N. Kniseley, V. A. Fassel, B. B. Quinney, C. Tremmel, W. A. Gordon und W. J. Hayles) 435
Polarographische Anordnung zur Bestimmung von Uran in industriell anfallenden radioaktiven Lösungen (G. J. Alkire, K. Koyama, K. J. Hahn und C. E. Michelson). Mit 1 Textabbildung 435
Extraktion von radioaktivem Strontium aus Uranspaltprodukten (T. Kiba und S. Mizukami) 436
Thallium (M. Kovařik und M. Moučka; F. Feigl) 436
Polarographische Zinnbestimmung (J. Šára) 437
Wismut (A. Cygański) 437
Komplexometrische Titration von Wismut und Kupfer mit Brenzcatechinviolett als Indicator (V. Suk und V. Mikeřuková; M. Malát, V. Suk und O. Ryba; V. Suk, M. Malát und A. Jeníčková; J. Cífka, M. Malát und V. Suk) 438
Gegenseitige Abtrennung von Wismut und Quecksilber (A. Cygański; A. Cygański) 438
Potentiometrische Titration von Schwefelsäure neben anderen Säuren (M. N. Das und D. Mukherjee) 439
Komplexometrische Bestimmung von Sulfat mit ÄDTA (N. Iritani, T. Tanaka und H. Oishi) 440
Bestimmung des Wolframs oder Molybdäns durch Röntgenstrahlemissionsspektrographie (J. E. Fagel jr., H. A. Liebhafsky und P. D. Zemany) 440
Fluorid (H. Kubota und J. G. Surak; L. Singer und W. D. Armstrong; L. Singer und W. D. Armstrong; S. Megregian; H. Kubota und J. G. Surak). Mit 2 Textabbildungen 440
Chelatometrische Bestimmungsmöglichkeit von Mangan-Magnesium- und Mangan-Magnesium-Zinkgemischen (W. G. Scribner) 443
Eisen (H. Łukasiak-Wardzińska und J. Popowicz; L. Sommer) 443
Analytisch verwendbare Kobalt- und Nickelchelatkomplexe des 2-(2-Hydroxy-5-methoxyphenylazo)-4-methylthiazols (T. Yanagihara, N. Matano und A. Kawase) 444
Nachweis und Bestimmung von Rhodium neben Platin, Palladium und Gold mit Hilfe der oscillographischen Polarographie (P. Beran und J. Doležal; P. Beran und J. Doležal; R. Kalvoda; P. Beran und J. Doležal) . . . 444

Seite

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Elementaranalysen mit Strahlenquellen (J. S. Wiberley; H. C. Hughes und J. W. Wilczewski; R. B. Jacobs, L. G. Lewis und F. J. Piehl; D. C. Müller; R. H. Müller: G. E. Boyd; G. J. Atchison und W. H. Beamer) 119
Gleichzeitige Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen (P. N. Fedoseev und M. Ja. Sobko) 119
Automatische Apparaturen zur Elementaranalyse (F. Vojtěch; L. Synek und M. Večeřa; B. Sekerka, M. Večeřa und F. Vojtěch; F. Vojtěch) . . . 274
Schnelle Veraschung organischer Substanzen (R. Levy) 275
Gleichzeitige Mikrobestimmung von C, H und Halogen in organischen Verbindungen (M. O. Koršun, N. E. Gel'man und N. S. Ševeleva). Mit 1 Textabbildung 275
Bestimmung von Stickstoff in fluorhaltigen Verbindungen (T. R. F. W. Fennel und J. R. Webb) 275
Mikroschnellbestimmung von organisch gebundenem Halogen, Arsen, Phosphor und Bor (M. Corner; W. Schöniger) 276
Mikrobestimmung von Chlor in organischen Stoffen (M. Večeřa und J. Bulušek; M. Večeřa und J. Bulušek; M. Večeřa und D. Šnobl) 276

2. Qualitative und quantitative Analyse

Chromatometrische Bestimmung der aliphatischen Alkohole mit 1 bis 5 C-Atomen (J. Jaulmes und R. Mestres) 120
Thiole (B. Saville; J. Broekhuysen; R. Benesch, R. E. Benesch, M. Gutcho und L. Laufer) 120
Spektrophotometrische Bestimmung von Perrhenat in Gegenwart von Kaliumnitrat und Kaliumchlorid in organischen Rhenium-Komplexverbindungen (J. B. Headridge) 121
Papierchromatographische Trennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone ungesättigter Ketone (E. Zoch) 122
Tüpfelteste für aliphatische und aromatische Nitrile (F. Feigl, V. Gentil und E. Jungreis) 122
Nachweis und quantitative Bestimmung von organischen Säuren und Säureanhydriden (S. Veibel) 122
Auftrennung der höheren Fettsäuren (H. Sulser) 123
Bestimmung von Nitroguanidin (M. Roth und R. F. Wegman) 123
Zucker (H. el Khadem und S. Hanessian; J. D. Moyer und H. S. Isbell; J. D. Moyer und H. S. Isbell; A. Schwebel, H. S. Isbell und J. D. Moyer; Z. Dische und M. R. Dische) 124
Trennung mehrkerniger Aromaten und ihrer Oxydationsprodukte (J. Gasparič; Th. Wieland und E. Fischer) 125
Papierchromatographische Untersuchung aromatischer Nitroverbindungen (M. Perpar, M. Tišler und Ž. Vrbaški) 126
Bestimmung von Mischungen der drei isomeren Toluolsulfonsäuren (S. Pinchas und P. Avinur) 126
Bestimmung aromatischer OH-Gruppen (R. Goupil und G. Mangeney; H. Zahn und A. Würtz) 126
Infrarotspektrophotometrische Bestimmung phenolischer Hydroxylgruppen (R. F. Goddu) 127
Bestimmung von endständigen Epoxyden im Infrarot (R. F. Goddu und D. A. Delker) 127
Bestimmung von Terephthalsäuredichlorid und Isophthalsäuredichlorid nebeneinander (E. J. Breda) 127
Papierchromatographisches Verhalten von Flavonoid-Verbindungen und Tanninen (D. G. Roux und S. R. Evelyn; D. G. Roux und S. R. Evelyn) 128
Nachweis und quantitative Bestimmung cyclischer Aldehyde (O. Manns und S. Pfeifer) 128

Seite

Bestimmung von Carvon und anderen Ketonen (F. H. L. VAN OS und C. SCHOLTENS; C. SCHOLTENS; D. H. E. TATTJE) 129
Tropolone (C. A. WACHTMEISTER und B. WICKBERG; B. WICKBERG) 129
Strukturaufklärung von Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten (N. F. CHAMBERLAIN) 218
Chromatographische Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen der Zusammensetzung C_5 (A. A. ŽUCHOVICKY, B. A. KASANSKY, O. D. STERLIGOV und N. M. TURKEL'TAUB; N. M. TURKEL'TAUB und A. A. ŽUCHOVICKY) . . . 218
Analyse von Kohlenwasserstoffen (H. M. FREY, J. A. BARNARD und H. W. D. HUGHES; J. A. BARNARD und H. W. D. HUGHES; E. M. FREDERICKS und F. R. BROOKS; H. M. FREY und G. B. KISTIAKOWSKY) 219
Alkylbromide (W. E. HARRIS und W. H. MCFADDEN) 219
Relative Aciditäten von organischen Säuren in Wasser und Pyridin (C. A. STREULI und R. R. MIRON) 220
Massenspektren von Estern (A. G. SHARKEY jr., J. L. SHULTZ und R. A. FRIEDEL; F. H. FIELD und J. L. FRANKLIN) 220
Linaloolbestimmung (M. L. S. GLICHITCH; A. T. FIORE; D. HOLNESS) 221
Sulfoxyde (D. C. WIMER) 221
Analyse von Sulfonylchloriden (M. R. F. ASHWORTH, W. WALISCH und G. KRONZ-DIENHART; W. WALISCH und M. R. F. ASHWORTH) 221
Zonenbeweglichkeiten von ein- und zweiwertigen aliphatischen Ammoniumionen (J. T. EDWARD und R. CRAWFORD; A. B. FOSTER; H. G. KUNKEL und A. TISELIUS) 221
Mikrobestimmung von Nitro- und Nitrosogruppen (T. S. MA und J. V. EARLEY) 222
Bestimmung von Methylal neben Formalin und Methanol (O. HEGGELUND und K. RUZICKA) 223
Gaschromatographische Mikrobestimmung von Formyl- und Acetylgruppen (H. SPINGLER und F. MARKERT) 224
Aliphatische Ketone (J. FRANC; J. GASPARIČ und M. VEČEŘA; E. SAWCKI und T. W. STANLEY) 224
Aldehydnachweis in Aceton (M. ZEMAN, M. KLÁTIL und K. PÁNEK; M. W. TAMELE und L. B. RYLAND) 226
Bestimmung von O-Acetylgruppen (L. MÁZOR und T. MEISEL; G. ZEMPLÉN und A. KUNZ; G. ZEMPLÉN; G. ZEMPLÉN, A. GERECS und I. HADÁCSY) . . 226
Zusammensetzung des Azotometergases bei der Aminogruppenbestimmung nach VAN SLYKE (G. KAINZ und H. HUBER; J. JANÁK) 226
Tüpfeltest zum Nachweis von N-Cyanoverbindungen (F. FEIGL und V. GENTIL) 227
Glykole (K. TAKIURA und K. KOIZUMI) 227
Acetylaceton (W. J. BLAEDEL und D. L. PETITJEAN) 227
Verbesserte Mikro-Diffusionsmethode zur Bestimmung von Milchsäure (H. RYAN) 228
Beziehungen zwischen der chemischen Struktur der aliphatischen Dicarbonsäuren und ihren R_f-Werten bei der Papierchromatographie (V. ŠANDA, Ž. PROCHÁZKA und H. LE MOAL) 229
Empfindliche Methode zur Bestimmung von Oxalacetat (G. KALNITSKY und D. F. TAPLEY; P. G. WALKER) 229
Verbesserung zur Bestimmung von 4-Carboxy-1,3-thiazan und von Methionin (E. STRACK, W. KUNZ und R. NOACK; T. E. MCCARTHY, M. X. SULLIVAN; E. STRACK, W. FRIEDEL und K. HAMBSCH) 230
Bestimmung der Citronensäure in Form des Kupfer-Citrat-Komplexes (C. G. POPE und M. F. STEVENS; H. BOSER; H. LEOPOLD und Z. VALTR; H. LEOPOLD und Z. VALTR) 231
Zucker und Uronsäuren (I. H. BATH) 231
Bestimmung der Gluconsäure in Form der Kupfer-Gluconat-Komplexes (H. LEOPOLD und Z. VALTR; C. G. POPE und M. F. STEVENS; H. LEOPOLD und Z. VALTR) 232
Trennung von Glucose-1-phosphat und Glucose-6-phosphat (F. E. G. HARRAP) 232
Papierchromatographische Trennung und Identifizierung von carcinogenen mehrkernigen Aromaten und verwandten Verbindungen (L. C. MITCHELL) 232

Seite

Semimikro- und Mikrobestimmung von O- und N-Benzalgruppen und ihre Identifizierung (M. Jurečček und K. Obruba; W. Schöniger, H. Lieb und K. Gassner; R. Kuhn und A. Roth) 233
Phenole (G. E. Inglett und J. P. Lodge; R. W. Keith, D. Le Tourneau und D. Mahlum) 234
Neue Arbeitsweise für die Halbmikrobestimmung von organischen Basen (B. Buděšínský und J. Körbl; B. Buděšínský; R. Hara und Ph. W. West; J. Körbl und R. Přibil) 235
Bestimmung von Anilin, Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin nebeneinander (E. A. Gribova und E. S. Levin) 235
Papierchromatographische Analyse und Identifizierung von Naphthylamin- und Naphthylsulfonsäuren (T. M. Selezneva) 236
Bestimmung von Epoxyd-(Oxiran-)sauerstoff in Salzen von Epoxydsäuren sowie in Anwesenheit von Aminen (A. J. Durbetaki; J. L. Jungnickel, E. D. Jeters, A. Polgar und F. T. Weiss; L. Shechter, J. Wynstra und R. P. Kurkjy) 236
Nachweis und Identifizierung von Pollen-Flavonoiden durch deren Fluorescenz auf imprägnierten Papieren und ihre papierchromatographische Auftrennung (G. E. Inglett, R. R. Miller und J. P. Lodge) 237
Test für polycyclische p-Chinone (E. Sawicki, T. W. Stanley und T. R. Hauser) 237
1-Nitro-anthrachinon-7-sulfonsaures Natrium (G. Horn; G. Horn und A. Siekert) 237
Fluorimetrische Nachweisreaktion für meso-Inosit auf Papierchromatogrammen und für dessen Bestimmung in wäßrigen Lösungen (P. Meredith und H. G. Sammons) 238
Chromatographische Analyse von Mischungen der Benzolpolycarbonsäuren (J.-E. Germain, J. Montreuil und P. Koukos) 238
Trennung des Pyridoxins von Ascorbinsäure (A. Jindra; O. Hrdý und L. Urbanová) 238
Bestimmung von Pyridin-2-aldoximmethjodid und seines entsprechenden Steroisomeren (R. I. Ellin und A. A. Kondritzer) 239
Bestimmung von Diäthylendiamin (Piperazin) (J. Erben) 239
Analyse funktioneller Gruppen (M. Pesez und J. Bartos) 444
Mikrobestimmung von C_1—C_4-Alkoxygruppen (M. Večeřa und A. Spěvák). Mit 1 Textabbildung 445
Schnellbestimmung der Hydrolysezahl von Alkoholen und Phenolen (V. Vasilescu). Mit 1 Textabbildung 446
Bestimmung von Carbonylverbindungen nach dem Oximierungsverfahren (J. S. Fritz, S. S. Yamamura und E. C. Bradford) 446
Bestimmung von Acrylnitril (J. M. Štěpánek, V. M. Černá und V. J. Patková; J. M. Štěpánek und V. M. Černá) 447
Enzymatische Bestimmung von mehrfach ungesättigten Fettsäuren (J. Mac Gee) 447
Mikromethode zur Herstellung von Methylestern der langkettigen Fettsäuren, die gaschromatographisch untersucht werden sollen (W. Stoffel, F. Chu und E. H. Ahrens jr.; A. E. Koehler und E. Hill) 448
Papierchromatographische Trennung der Erucasäure von gesättigten und ungesättigten höheren Fettsäuren (A. Z. Budzyński und Z. J. Zubrzycki; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch; A. Z. Budzyński, Z. J. Zubrzycki und I. G. Campbell) 448
Untersuchung der bei verschiedenen Jodzahlbestimmungen entstehenden Fettsäuren (W. Awe und B. Grote; B. Wurzschmitt und W. Zimmermann; B. Wurzschmitt; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch) 449
Thermochromische Bestimmung von Acetonylgruppen in organischen Verbindungen (E. Sawicki) 449
Identifizierung reduzierender Zucker (J. E. Courtois und A. Ariyoshi) 449
Bestimmung kleiner Mengen reduzierender Zucker (A. Bevenue und K. T. Williams) 450

Seite

Colorimetrische Bestimmung von Zuckern und Zuckersäuren (R. Hilf und F. F. Castano) 450
Fluorescenzspektren von Salicyloylhydrazonen (P. S. Chen jr.) 451

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Identifizierung von Rapsöl in Olivenöl durch Harnstofffraktionierung (V. R. Bhalerao und J. H. Mahon) 130
Nachweis synthetischer Antioxydantien in Speisefetten (A. Seher) 130
Spektrophotometrische Bestimmung von Benzoesäure in Margarine (J. B. Roos und A. Versnel) 131
Analyse und Beurteilung von Malzbonbons (H. Hadorn; F. Th. van Voorst; H. Hadorn; H. Hadorn und H. Suter; M. Potterat) 132
Feuchtigkeitsbestimmung in Kartoffelstärke (P. Neumayer) 132
Bestimmung der Sorbinsäure in Lebensmitteln (P. Spanyár und A. Sándor) 133
Vitamine (B. Gassmann und K. Täufel; G. Brockelt und R. Pohloudek-Fabini; J. Epstein; W. A. Robbie; W. A. Robbie und P. J. Leinfelder; W. N. Aldridge; G. Bretthauer; J. Koch und G. Bretthauer; A. Emmerie und M. van Eekelen; R. Strohecker, W. Heimann und F. Matt; Y. Asahi; O. D. Bird und L. McCready; E. E. Snell und W. Shive) 133
Toxikologischer Nachweis des DDT in Lebensmitteln (P. Duron; M. S. Schechter, S. B. Soloway, R. A. Hayes und H. L. Haller) 136
Qualitativer Nachweis kleinster Fluoridmengen in Wässern und Lebensmitteln (S. W. Souci, K.-E. Quentin und J. Indinger; K.-E. Quentin, J. Indinger und S. W. Souci; F. Feigl) 361
Bestimmung des Besatzes und Fettgehaltes von Raps und Rübsen (A. Seher). 362
Quantitative Methoden zur Bestimmung der Ranzigkeit von Pflanzenölen (B. A. J. Sedláček, A. Tichá und H. Vokurková) 362
Emissionsspektrographischer Nachweis von Spurenmetallen in Fetten (K. Täufel und K. Barthel) 363
Papierchromatographische Untersuchung der Kohlenhydrate (F. Schneider und A. Emmerich) 363
Enzymatische spektrophotometrische Bestimmung von Saccharose in U.S.P. Sirup (J. P. Comer und H. F. Brickley) 363
Dampfdruck des Alkohols im Dreikomponentensystem Äthanol-Wasser-Rohrzucker (E. Schulek, J. Trompler, L. I. Konkoly Thege und E. Pungor) 364
Bestimmung von Methoxyhydrochinon-Glykosiden in Weizen (D. G. H. Daniels; W. R. Fearon) 364
Bestimmung des Natrium- und Kaliumgehaltes von salzarmen Backwaren (Th. M. Meijer; J. Beukenkamp und W. Rieman III; R. C. Sweet, W. Rieman III und J. Beukenkamp) 364
Milch (M. Jacobson, I. Hornstein und R. T. Murphy; B. A. Dehority; J. Pien) 365
Vitamine (L. de Giuseppe und G. Rindi; D. Siliprandi und N. Siliprandi; B. Gassmann und K. Täufel; B. Gassmann und H. Plessing; H. Roth; H. Ackermann; B. Bährecke und H. Gebauer; S. W. Jones, W. W. Morris und J. B. Wilkie; W. Feldheim; A. Emmerie und C. Engel) . . . 366
Bestimmung der Sorbinsäure in Konserven pflanzlichen Usrprungs (A. Poretta; D. Melnick und F. H. Luckmann) 368
Bestimmung öllöslicher Lebensmittelfarben (E. Mark und G. G. McKeown) 369
Papierchromatographische Untersuchung der Begleitstoffe von Lebensmittelfarbstoffen (J. Eisenbrand und B. Koether; N. Thaler und G. Sommer) Mit 1 Textabbildung 369

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Polarographische Bestimmung von Kohlenmonoxyd in Gasen (K. Linhart; P. R. G. Godfrey, H. E. Parker und F. W. Quackenbush; J. V. A. Novák) 46

Seite

Polarographische Bestimmung von Sauerstoff (K. Linhart und J. Žagmen; J. V. A. Novák) 46
Wasseruntersuchung (M. Effenberger; H. Diehl und J. L. Ellingboe; J. Körbl und F. Vydra) 47
Spektrochemische Spurenbestimmung in schwerem Wasser (E. Nauta) 47
Untersuchungsmethoden für Wasserstoffperoxyd und Fluorverbindungen (W. Kemula und A. Hulanicki; W. Kemula und A. Hulanicki; W. Kemula, W. Brachaczek, D. Dancewicz und A. Hulanicki; W. Kemula, W. Brachaczek und A. Hulanicki; B. E. Saltzman; J. B. Mullin und J.-P. Riley; W. Kemula, S. Brzozowski und A. Janowski; C. E. White, A. Weissler und D. Busker; W. Kemula und J. Kornacki; W. Kemula und J. Kornacki; W. Kemula und S. Rubel; W. Kemula und W. Wolfram; W. Kemula, W. Brachaczek und J. Kornacki; W. Kemula und A. Janowski; W. Kemula, W. Brachaczek und A. Hulanicki) 48
Bestimmung von Spuren Nickel in Natrium bei Gegenwart von Chrom, Eisen und Kupfer (T. M. Florence; B. D. Brummet und R. M. Hollweg) . . . 52
Acidimetrische Aluminiumbestimmung in Kupferlegierungen (M. Stammler) 53
Schnelle Bestimmung von Kupfer, Blei, Zinn, Eisen und Zink in Kupferlegierungen, Bronze und Messing (J. H. Maisterra) 53
Bestimmung kleiner Cadmiumgehalte in Zinkanoden für kathodischen Korrosionsschutz (W. C. G. Wheeler und D. Durant) 53
Untersuchung von hochreinem, nach dem Zonenschmelzverfahren hergestelltem Aluminium und Eisen (J. Gaittet und P. Albert; P. Albert und J. Gaittet) 54
Zinkbestimmung in Indiumkonzentraten oder in metallischem Indium (M. G. Sajun, P. P. Cyb und K. Ch. Latcher) 54
Rasche Bestimmung der Oxydschicht auf Zinnplatten (A. R. Willey und D. F. Kelsey). Mit 1 Textabbildung 54
Titan, Titanlegierungen (H. W. Pender) 55
Colorimetrische Bestimmung geringer Bromgehalte in Selen (J. Siwecka) . . 56
Eisen, Stahl (S. I. Gusev und E. V. Sokolova; S. I. Gusev, V. I. Kumov und E. V. Sokolova; R. C. Rooney; H. H. Willard und J. A. Dean; W. Werz und A. Neuberger; R. C. Chirnside, H. J. Cluley und P. M. C. Proffit; P. H. Scholes und D. V. Smith; W. Koch, P. Klinger und G. Blaschczyk; J. R. Bishop; E. I. Brajnin) 56
Spektralanalytische Bestimmung von Beimengungen im Ferroniobium (A. B. Šaevič, Ja. M. Kalinskij, N. I. Čabanenko und M. A. Perepelkina) . . 58
Spektralanalyse der binären Legierungen des Eisens mit Chrom (E. V. Lifšic, V. G. Konovalov und V. F. Erko; C. Feldman) 58
Kobaltbestimmung in metallischem Nickel (B. E. Reznik, R. E. Dlugač und R. T. Rudskaja) 59
Auswahl selektiv wirkender Lösungsmittel zur chemischen Phasenanalyse (N. A. Filippova) 59
Bestimmung des Urangehaltes von Erzproben (W. L. Schaschkin und J. P. Schumilin) 59
Bestimmung kleiner Kobaltgehalte in Erzen, Roheisen und Stählen (G. Graue, S. Eckhard und W. Gradtke; T.-K. Willmer) 59
Bestimmung von Cadmium in Zinkkonzentraten und anderen zinkreichen Materialien (S. Kallmann, H. Oberthin und R. Lin; S. Kallmann, C. G. Steele und N. Y. Chu; H. Flaschka und R. Püschel) 60
Spektralphotometrische Bestimmungen der Verunreinigungen in kernphysikalisch reinem Uranylnitrat (T. Nowicka-Jankowska, A. Gokowska, I. Pietrzak und W. Żmijewska) 61
Bestimmung von Kieselsäure in Natron- und Kaliwasserglas (A. Malina) . . . 61
Erfassung des gesamten Oxydationswertes von Natriumchloritlösungen (Y. Tommatsu und H. F. Launer) 61
Bestimmung von Platin in Kathodenschlamm (M. Struszyński und J. Chwastowska) 61

Seite

Bodenuntersuchung (A. P. S. Dhariwal und F. J. Stevenson; I. Barshad; G. Rodrigner; C. Sapetti; C. Sapetti; W. van der Zweep) 62
Atmosphärische Luft (S. v. Eicken) 136
Untersuchung des nach Lunge im Nitrometer aufgefangenen Gases (T. Murakami) 137
Bestimmung von SO_2 in Fluorwasserstoff (G. V. Rabovskij, T. N. Egorova und O. P. Kasatkina) 137
Spurenbestimmung der Carbonylgruppe von Aldehyden und Ketonen in industriellen Emissionen und Abgasen (W. Deckert) 138
Wasseruntersuchung (I. Hataye; I. Hataye; J. R. Marshall und D. A. Ader; Z. P. Zein-Eldin und B. Z. May) 138
Berylliumoxydbestimmung in metallischem Beryllium (A. R. Eberle und M. W. Lerner) 141
Gleichzeitige polarographische Bestimmung von Kupfer und Eisen in Aluminium und seinen Legierungen (Y. Miura) 141
Bestimmung der Verunreinigungen in reinstem Silicium (B. A. Thompson, B. M. Strause und M. B. Leboeuf) 141
Bestimmung kleiner Zinngehalte in metallischem Blei (S. D. Gur'ev und N. F. Saraeva) 142
Quantitative Chlorbestimmung in Titan (N. Oda und M. Kubo) 142
Magnesiumbestimmung in Zirkonium (S. V. Elinson und M. S. Limonik) . . 143
Bestimmung von 10^{-4} bis 10^{-8} % an Verunreinigungen in reinstem Phosphor (W. Gebauhr und J. Martin) 143
Bestimmung kleiner Mengen Vanadium in metallischem Chrom (P. Ja. Jakovlev und G. P. Razumova; A. I. Ponomarev und L. L. Ratina) 144
Molybdänbestimmung in Legierungen (K. B. Jacimirskij und I. I. Alekseeva; K. B. Jacimirskij und L. P. Afanasjeva; K. B. Jacimirskij und G. A. Karačeva) 144
Stahl (G. Leliaert, J. Hoste und J. Eeckhaut; G. Leliaert, J. Hoste und J. Eeckhaut; K. Abresch und H. Lemm; W. Singer; W. G. Smiley; W. Oelsen und G. Graue; J. P. McKaveney und H. Freiser; J. E. Bolzan) 145
Bestimmung von Eisen, Kupfer und Titan nebeneinander in Ferrotitan (A. I. Busev und L. Gyn) 147
Trennung von Natrium und Kalium von anderen Bestandteilen bei der Analyse von Gesteinen und Mineralen mittels Ionenaustausches (L. E. Reichen) . . 147
Bestimmung sehr kleiner Rubidiummengen in Gesteinen oder Meerwasser (A. A. Smales und R. K. Webster; A. A. Smales und R. K. Webster) 148
Flammenphotometrische Strontiumbestimmung in Silicaten und Carbonaten mit Flüssigkeitsfilter (G. I. Ksandopulo und D. P. Ščerbov) 148
Bestimmung von Tantal bis zu 30 mg in Erzen (F. S. Grimaldi und M. M. Schnepfe; H. Freund und A. E. Levitt; I. P. Alimarin und E. I. Stepanjuk) 149
Bestimmung von Zirkonium und Hafnium in Silicaten (A. M. Tuzova und A. A. Nemodruk) 149
Bestimmung von wasserlöslichen Sulfaten in Böden (J. R. Freney; C. M. Johnson und H. Nishita) 150
Bestimmung von Guanidinnitrat und Ammoniumnitrat in technischen Produkten (J. Minczewski und J. Młodecka; J. Minczewski und Z. Łada; P. Fainer und J. L. Myers) 150
Spektralphotometrische Bestimmung kleiner Borgehalte in Ammoniumfluorid (T. Nowicka-Jankowska und H. Szyszko) 151
Bestimmung von Titandichlorid und -trichlorid in Alkali- oder Erdalkalichloridschmelzen (S. Mellgren und M. B. Alpert; J. A. Rahm) 151
Abtrennung von Strontium und Caesium aus Uran-Spaltproduktgemischen (T. Kiba und M. Kanetani) 152
Bestimmung von zwei- und dreiwertigem Titan in Chloridschmelzen mit Eisen(III)-chlorid (L. E. Ivanovsky, N. A. Loginov und M. V. Smirnov). 153
Nachweis von Wannenmaterial im Glas (W. Jahn) 153

Seite

Schwefelsäure (G. Geitner; N. S. Radin und R. Fried; F. N. Hayes, D. G. Ott und V. N. Kerr) 153
Bestimmung organischer Substanzen in Aluminatlösungen (D. V. Bezuglyj und I. A. Petrusevič; H. F. Launer und Y. Tomimatsu; N. F. Schulz). 154
Lumineszenzmethode zur Bestimmung von Gossypol in Baumwollsamen und Produkten seiner Verarbeitung (S. N. Vil'kova und A. L. Markman) . . . 154
Atmosphärische Luft (B. E. Dixon und P. Metson; R. May; J. F. Thomas, E. N. Sanborn, M. Mukai und B. D. Tebbens) 277
Photometrische Bestimmungsmethode von Phosphin in Acetylen (F. Kawamura und H. Namiki) 278
Wasser, Abwasser (G. N. Lewis und R. T. MacDonald; H. J. Emeléus, F. W. James, A. King, T. G. Pearson, R. H. Purcell und H. V. A. Briscoe; L. A. Sapirstein; E. Cerrai, G. Marchetti und M. Silvestri; B. Brigoli, E. Cerrai und M. Silvestri; P. Baertschi und M. Thürkauf; A. D. Miller und R. I. Libina; P. Holland; Schwarz und Gurney; E. Bellack und P. J. Schouboe) 278
Automatische Bestimmung von Gasen in Metallen (S. Yanagisawa, M. Seki, Y. Watanabe und S. Nakamura) 281
Trennung des Lithiums vom Magnesium in Lithium-Magnesiumlegierungen (D. H. Wilkins) 281
Bestimmung des Wasserstoffgehaltes von Natrium und Natrium-Kaliumlegierungen (B. D. Holt; A. N. Zaidel und A. A Petrov) 282
Bestimmung von Cu, Pb, Sn und Sb (B. Alfonsi; B. Alfonsi; B. Alfonsi) 282
Bestimmung von Fe, Cu, Si, Cr, Ni, Zn, Mn, Ti, V, Pb und Mg im Aluminium (M. C. Steele und L. J. England) 283
Bestimmung des Rutheniumgehaltes in Uran-Spaltprodukten (R. R. Rickard und E. I. Wyatt) 284
Quantitative thermische Analyse von Blei-Cadmiumlegierungen (E. Schürmann; W. Oelsen, K.-H. Rieskamp und O. Oelsen) 284
Schnellbestimmung von Wasserstoff in pulverförmigen metallischem Titan (R. N. Rubinštejn und N. G. Mendlina) Mit 1 Textabbildung 285
Bestimmung kleiner Tantalgehalte in Zirkonium (S. V. Elinson, K. I. Petrov und A. T. Rezova) 285
Analyse von binären Zirkonium-Thoriumlegierungen (G. W. C. Milner und J. W. Edwards; J. Körbl und R. Přibil; J. Kinnunen und B. Wennerstrand) 285
Spektrographische Analyse von Antimon und Antimonsulfid auf schwere Metalle (G. F. G. Knipe) 286
Analyse von Antimon-Aluminium-Galliumlegierungen (Ju. A. Černichov und T. V. Čerkašina; T. V. Čerkašina) 286
Spektralanalytische Bestimmung von Beimengungen von Bi, Cd, Sn, Pb und Sb im metallischen Tantal (E. I. Zacharov, L. V. Lipis und K. I. Petrov) . . 287
Methode zur Bestimmung von Bi, Pb und Cd in Vanadium und Niob (V. A. Nazarenko und E. A. Birjuk; P. W. West, P. Senise und J. K. Carlton) 288
Eisen, Stahl (H. A. Nicolas; D. Dutina; A. S. Demjančuk und E. D. Kucharenko; H. Gotô, Y. Kakita und K. Hirokawa; G. W. C. Milner und A. A. Smales; A. F. O. Marzys; R. St. J. Emery; I. M. Issa, R. M. Issa und I. F. Hewaidy; I. M. Issa, R. M. Issa, E. F. Hewaidy und E. E. Omar) 289
Erhöhung der Empfindlichkeit und Genauigkeit bei der flammenphotometrischen Caesiumbestimmung in Mineralen (E. A. Fabrikova) 291
Bestimmung von Goldspuren in Silicaterzen (H. Onishi; B. J. MacNulty und L. D. Woollard) 291
Bestimmung von Magnesium in Calciumphosphat und Kalkstein (D. E. Jordan und C. F. Callis) 291
Summarische, photometrische Bestimmung der Seltenen Erden in Erzen und Gesteinen (F. V. Zajkovsky und V. S. Bašmakova; F. V. Zaikovskij und La. I. Gerchard) 292

Seite

Bestimmung kleiner Mengen Uran in Erzen (L. Wódkiewicz) 292
Simultanbestimmung von Blei und Zink in Sulfiderzen (J. Zaremba) 293
Komplexometrische Zinkbestimmung in Pyriten, Markasiten und Abbränden (K. Lasiewicz, B. Byczyńska und H. Zawadzka; H. Flaschka; J. Kinnunen und B. Merikanto; J. Kinnunen und B. Wennerstrand) . . . 293
Bestimmung von Wolfram in Wolframerzen (L. Perrier) 294
Polarographische Bestimmung von Zink neben Nickel und Kobalt in Eisenerzen (Y. Miura) 294
Extraktion von Eisen(III)-chlorid (T. Fujinuki) 295
Magnesium in metallurgischen Schlacken (J. Coulombeau und M. Maire) . . 295
Polarographische Indiumbestimmung in Konzentraten und Zwischenprodukten der industriellen Gewinnung (A. T. Nižnik und I. S. Čaus; I. D. Musyka) 295
Polarographische Bestimmung von Germanium in Aschen, Flugstaub, Industriedestillaten, Sphaleriten und Fahlerzen (Z. Šulcek und J. Gottfried) . . 295
Spektrometrische Bestimmung von SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, Fe_2O_3, TiO_2 und Na_2O in oxydischen Materialien (C. Matsumoto und F. Matsuda) 296
Schnellanalyse von Klinker und Portlandzement (G. N. Babačev) 296
Möglichkeit der Wasserbestimmung in Silicatgläsern (H. Scholze; J. M. Florence, C. C. Allshouse, F. W. Glace und C. H. Hahner) 297
Mikrobestimmung von Natrium, Kalium und Lithium in Gläsern (A. J. Hegedüs und M. Dvorszky) 298
Flammenphotometrische Natrium- und Kaliumanalyse in Gläsern (F. Hegemann, W. Schmidt und W. Hert) 298
Analyse von technisch hergestelltem Alkalifluorid, Natriumsilicofluorid, saurem Ammoniumfluorid, Kryolith und Aluminiumfluorid (Z. Sosin, J. Zaremba und W. Augustyn; B. Schliebs; A. Kurtenacker und W. Jurenka) . 298
Spektralanalytische Bestimmung von Lithiumspuren in Calciumhydroxyd (S. Skalska und S. Held) 299
Methoden der volumetrischen und flammenphotometrischen Bestimmung von Kaliumsalzen (Z. Sosin und J. Zaremba; A. F. Niewińsz und I. K. Ozoł) 300
Spektralanalytische Bestimmung von Hafnium in Zirkoniumdioxyd (G. I. Kibisov) 300
Quecksilberbestimmung in Holzkohle (J. Lacy; A. Eschka) 301
Bestimmung des Borgehaltes von aschearmen Graphiten (O. Hauser und W. Körber) 301
Rasche und genaue Bestimmung von Silicium in Silicaten (A. Ringbom, P. E. Ahlers und S. Siitonen) 302
Schnellmethode zur Analyse von Siliciumcarbid (T. Ja. Kosolapova und E. E. Kotljar) 302
Komplexometrische Bestimmung von Calcium in Phosphorsäure (K. Lasiewicz, B. Byczyńska und H. Zawadzka) 303
Direkte Titration von Salzsäure-Schwefelsäure- und Salpetersäure-Schwefelsäuremischungen in Aceton als Lösungsmittel (H. V. Malmstadt und D. A. Vassallo) 303
Reproduzierbare Bestimmung der Bleichintensität von Peroxyd- und Chlorbädern (O. Oldenroth) 304
Zink- und Magnesiumbestimmung in Pflanzenmaterial (D. J. David; A. Walsh) 304
Vereinfachte Carotinbestimmung in Heu (Z. Wierzchowski und J. Basaj) . 305
Gaschromatographische Untersuchungen zur Bestimmung der im Öl des Ulmensamens enthaltenen Fettsäuren (I. Sørensen und P. Søltoft) . . 305
Schwefelbestimmung in Kohleverarbeitungsprodukten (V. I. Dal', V. A. Zakupra und I. N. Ruban; N. P. Volynskij und I. K. Čudakova; N. P. Volynskij, G. D. Galpern und I. K. Čudakova) 305
Genauigkeit bei der Auswertung der Röntgeninterferenz-Diagramme zur Bestimmung der Kristallitgröße von Koks (M. F. Kessler und V. Večeřiková) 306
Wasserlösliche anorganische Chloride in Teerprodukten (L. Ginsburg und L. C. Pasztor; L. Erdey und E. Bányai) 306

Seite

Spektralanalytisches Verfahren zur Analyse von Naphtha und Bitumina ohne vorherige Veraschung (V. I. Malinina und V. P. Varlamov) 307
Typenbestimmung der in Schiefer-Gasöl enthaltenen Stickstoffverbindungen (G. U. Dinneen, G. L. Cook und H. B. Jensen) 307
Vergleichende Untersuchungen zur röntgenfluorimetrischen und -absorptiometrischen Schwefelbestimmung in Ölen (W. R. Doughman, A. P. Sullivan und R. C. Hirt) 307
Bestimmung von tert. Butanol und Aceton in Produkten der Isobutanoxydation (G. B. Meluzova und A. A. Babaeva) 307
Bleibestimmung in Schutzüberzügen (Sicativen, Firnissen usw.) (R. Montequi und J. Govantes) 308
Salicylanilid als Fungistaticum in Lacken (M. H. Swann und M. L. Adams) 308
Titration von Gemischen aus Schwefelsäure, Acrylsäure und Ammoniumhydrogensulfat (T. A. Chudjakova; A. K. Kal'e) 308
Refraktometrische Methode zur Bestimmung von Caprolactam und N-Methylcaprolactam (A. L. Špital'nyj und L. A. Vol'f) 309
Polymerisations-Inhibitoren p-tert.-Butylcatechin und o-Aminophenol (K. H. Nelson und M. D. Grimes) 309
Papierchromatographische Methode zur Analyse von Naphthalinsulfonsäure in Sulfonierungsgemischen (J. Latinák) 310
Bestimmung kleiner Mengen Alkylnitrit (I. V. Pacevič, A. V. Topčiev und V. Ja. Štern) 311
Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Nitrocellulose (J. D. Mullen; H. Stalcup und R. W. Williams; T. Murakami; O. Frehden und Z. Nicolescu; J. L. Gardon und B. Leopold) Mit 1 Textabbildung 311
Schädlingsbekämpfungsmittel (L. C. Mitchell; G. A. Sergeant; A. Stepanov; H. Susi und H. E. Rector; E. A. Baker und E. J. Skerrett; M. S. Schechter, S. B. Soloway, R. A. Hayes und H. L. Haller; H. J. Harris; P. L. Pontoriero und J. M. Ginsburg; F. J. Roth) . . . 312
Gaschromatographische Bestimmung von 2,6-Di-tert-butyl-p-Kresol in Verpackungsmaterial das mit oxydationshemmenden Stoffen behandelt ist (E. C. Jennings jr., T. D. Curran und D. G. Edwards) 316
Fettderivate (W. E. Link, H. M. Hickman und R. A. Morrissette) 316
Seifengehalt von raffinierten Ölen (S. M. Edmonds und M. Mattikow) . . . 317
Bestimmung der Verseifungszahl von Estern schwacher Säuren (W. B. Swann, R. J. Zahner und O. I. Milner) 317
Verfahren zur Bestimmung von Eisen, Calcium und Magnesium im Türkischrot (Z. Łada und J. Pruszyńska) 317
Farbstoffe (Z. Moloster) 318
Identifizierung von Aminen, die in Haarfärbemitteln enthalten sind (J. Deshusses und P. Desbaumes) 318
Variationen der Kjeldahl-Methode zur Bestimmung von Stickstoff im Tabak (C. Pyriki und W. Moldenhauer; W. G. Frankenburg, A. M. Gottscho, S. Kissinger, D. Bender und M. Ehrlich; A. E. Beet) 318
Bestimmung von Scopoletin in Tabakrauch (Ch.-H. Yang, Y. Nakagawa und S. Wender) 319
Bestimmung des Bleigehaltes von Staubteilchen in Luft (B. J. Tufts; M. O. Amdur und L. S. Silvermann; J. P. Lodge) 451
Polarographische Schnellbestimmung von Cadmium, Nickel und Zink in Kupferlegierungen (Y. Miura) 451
Spektrographische Analyse von Silicium-Germaniumlegierungen (M. C. Gardels und H. H. Whitaker) 452
Polarographische Schnellbestimmung von Zinn und Blei in Legierungen (Y. Miura) 452
Eisen, Stahl (W. Koch, S. Eckhard und F. Stricker; H. Feichtinger; J. E. Paterson und W. F. Grimes) 452
Spektrographische Bestimmung von Silicium, Aluminium und Magnesium in Kalksteinen (Z. Gregorowicz) 453

Seite

Spektrographische Bestimmung von Uran in Erzen und in ausgelaugten Rückständen mit einem Pulver-Sieb-Verfahren im Wechselstrombogen (J. Czakow, Z. Radwan und B. Strzyżewska) 453
Bestimmung kleiner Calciumgehalte in silicatischen Gesteinen (M. Stone und J. E. Thomas; L. J. Edgcombe und D. R. Hewett; L. Shapiro und W. W. Brannock) 454
Überführung von Aluminosilicaten in Lösung (S. Rosót) 454
Röntgenfluorescenz-spektralanalytische Untersuchung von Niob- und Tantalerzen (B. J. Mitchell) 455
Bestimmung von Kupfer, Blei und Cadmium in Pyriten, Markasiten und Kiesabbränden mit Hilfe von Diäthyldithiocarbaminat (K. Lasiewicz und H. Zawadzka; R. Wickbold; R. Wickbold; R. Wickbold) 455
Spektrochemische Bestimmung von Selen speziell in den Mineralien Pyrit, Chalkozit und Markasit (C. L. Waring, H. W. Worthing und K. V. Hazel) 456
Spektrophotometrische Bestimmung geringer Mengen Molybdän in Urantrioxyd (A. W. Ashbrock) 456
Bestimmung der Summe von CaO+MgO und K_2O+Na_2O im technischen Glas (H. Witkowski; H. Witkowski; I. P. Alimarin) 457
Untersuchung von säurebeständigen Emailüberzügen (I. Gaocsó und J. Németh) 457
Bestimmung von Hypochlorit, Chlorid und Chlorat in Chlorkalk (J. Gallus-Olender) 458
Bodenuntersuchung (L. Szücs; I. Sajó und L. Barna; M. Taras; B. E. Beater und R. R. Maud; S. N. Edson und R. H. Mills; U. Springer und J. Klee; U. Springer und J. Klee; H. Bohne, P. Gröpler und M. Dittmer; W. Wenzel; S. Gericke und B. Kurmies; H. Egnér, G. Köhler und F. Nydahl; H. Egnér und H. Riehm; H. Riehm; M. Drews; R. Thun, R. Hermann und E. Knickmann; S. Gericke und B. Kurmies; E. Manshard) 458
Bestimmung von Bor in Hölzern, die mit borhaltigen Konservierungsmitteln behandelt wurden (W. J. Wilson) 461
Komplexometrische Phosphatbestimmung in Phosphatdüngemitteln in Gegenwart von gelöster Kieselsäure (K. Lasiewicz, H. Zawadza und B. Byczyńska) 462
Analyse des Kunstdüngers „Calciummetaphosphat" (K. Lasiewicz und H. Zawadzka; K. Lasiewicz, H. Zawadzka und B. Byczyńska) 462
Bestimmung der Nährstoffversorgung von Pflanzen (V. Frenyó) 463
Schnellbestimmung von Bor, Silicium, Phosphor, Schwefel und Chlor in Pflanzenaschen (S. Watanabe) 463
Bestimmung von acidem Sauerstoff in Kohle (W. J. S. Pringle; J. D. Brooks und T. P. Maher) 463
Polarographische Bestimmung von Germanium in der Asche von Steinkohlen (M. Węclewska und G. Popanda; P. Valenta und P. Zuman; G. J. Pitt und M. F. Fletcher; H. J. Cluley) 463
Spektrographische Bestimmung kleiner Mengen von Germaniumdioxyd in Braunkohlenasche (Z. Gregorowicz) 464
Bestimmung des Hydroperoxydgehaltes ungesättigter Verbindungen in Pyrolyseteeren (A. P. Znamenskaja und A. V. Sokolov; D. C. Walker und H. S. Conway) 464

3. Analysenmethoden auf dem Gebiet der Pharmazie

Überblick über die Verwendung von radioaktiven Isotopen in der analytischen Chemie (J. Gillis und J. Hoste) 63
Bleibestimmung in Arzneimitteln (E. Popper, L. Popa, V. Junie und L. Roman; E. Popper, V. Junie und L. Popa) 64
Bestimmung des Chromgehaltes in chirurgischem Nahtmaterial (Catgut) E. R. Hoffmann und M. G. Comfort) 64
Bestimmung von Meprobamat rein oder in pharmazeutischen Zubereitungen (G. Lagrange und J. J. Thomas) 65

Seite

Analyse von Gemischen ungesättigter Barbitursäurederivate oder Mischungen solcher mit Thiobarbituraten (S. DE TIÈGE-ROBINET und C. L. LAPIÈRE) . . 65
Titration von Veronal-Natrium, Luminal-Natrium, PAS-Natrium, Natriumsalicylat, Saccharin-Natrium und Natriumbenzoat (M. RINK, R. LUX und E. FRANKEN) 66
Nachweis von N-Methyl-α-phenylsuccinimid oder Phensuximid (E. MATIVA; A. J. GLATZKO, W. A. DILL, L. M. WOLF und CH. A. MILLER) 66
Polarographische Bestimmung von Methylsalicylat (V. D. BEZUGLYJ und V. N. DMITRIEVA) 67
Nachweis und Bestimmung von Promazin in pharmazeutischen Präparaten sowie die Unterscheidung und gleichzeitige Bestimmung von Chlorpromazin und Promethazin (L. CAVATORTA) 67
Nachweis von Histamin, N-Dimethylhistamin, N-Acetylhistamin usw. (W. APPEL und E. WERLE) 67
Colorimetrische Bestimmung von Phenylbutazon in pharmazeutischen Zubereitungen (M. DEFFNER und A. ISSIDORIDES-DEFFNER) 68
Bestimmung von 1,2,5-Trimethyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäureäthylesterhydrochlorid und von 1-Methyl-4-(3-hydroxyphenyl)-4-piperidyläthylketonhydrochlorid (J. VACEK und L. TYROLOVÁ; A. FISCHER) 68
Identifizierung von Arbutin und Hydrochinon in Pflanzen (G. RÁCZ und V. BLAZSEK; P. HORÁK) 69
Farbreaktionen für die Identifizierung und colorimetrische Bestimmung von Diosgenin und Tokorogenin (M. YAMAGISHI und I. NAKAMURA) 69
Alkaloide (K. PFANDL; H. J. VAN DER POL; E. G. C. CLARKE; E. G. C. CLARKE und M. WILLIAMS; J. BAYER; J. BAYER; G. P. BRINER; G. KEDVESSY und S. RÁCZ; M. SAHLI) 70
Nichtwäßrige Titration der bekanntesten Sympathicomimetica (R. POHLOUDEK-FABINI und K. KÖNIG) 73
Colorimetrische Bestimmung von Tetracyclin (K. SEKIGUCHI) 73
Bestimmung von neuen peroralen Antidiabeticis (J. KRÁČMAROVÁ und J. KRÁČMAR) 155
Bestimmung von N-nichtsubstituierten Carbaminaten insbesondere von Meprobamaten (O. CERRI, A. SPIALTINI und U. GALLO) 155
Meprobamat (M. SHIMIZU und S. ICHIMURA; S. SAKAI, H. MORI und S. ICHIMURA) 155
Bestimmung von 3-Acetylamino-4-hydroxyphenylarsonsäure in Arzneimitteln (J. BLAŽEK) 156
Bestimmung des Arzneimittels Mercurit (N. Z. BRUJA) 156
Bestimmung von Salazopyrin und Prontosil Solubile (M. LAŠTOVKOVÁ und A. VACKOVÁ) 157
Bestimmung der Sulfonamide Marbadal Bayer und Supronal Bayer (V. ŠPINKOVÁ und J. ČERNÝ) 157
Bestimmung von Sulfathiazol, Sulfaäthylthiodiazol, Sulfadiazin und Sulfamerazin (G. OLIVARI) 157
Bestimmung von Sulfamethoxypyridazin, Sulfathiazol und Sulfadiazin (I. NAPOLI; L. KUM-TATT) 158
Polarographische Bestimmung von Benzochinon-guanylhydrazon-thiosemicarbazon (V. ŠPINKOVÁ) 159
Bestimmung von Phenylquecksilber(II)-acetat (K. K. KUNDU und M. N. DAS; K. F. SPOREK; M. N. DAS; M. N. DAS; S. R. PALIT und G. R. SOMAYAJULU) 159
Gaschromatographische Bestimmung von Eucalyptol (L. DOMANGE und S. LONGUEVALLE) 160
Bestimmung von N_1-Methylnicotinsäureamid (J. W. HUFF und A. W. PERLZWEIG; B. GASSMANN und A. SCHEUNERT) 160
Bestimmung der Bestandteile pharmazeutischer Präparate mittels Ionenaustausch und Spektralphotometrie (E. HÄBERLI und E. BÉGUIN) 370
Identifizierung von Barbituraten durch Bestimmung ihrer Röntgenstrahlen-Diffraktion (P. P. WILLIAMS; J. S. SIMMONS und C. J. GENTSKOW) 371
Bestimmung von 2,2′-Dihydroxy-3,3′,5,5′,6,6′-trichlordiphenylmethan (K. KLINGE) 371

Seite

Reinheitsbestimmung von ω-Chloracetylbrenzcatechin und Monomethylaminhydrochlorid (J. Inczédy und J. Sztrókay) Mit 1 Textabbildung 371
Spektrophotometrische Bestimmung von Methadon in Arzneimitteln (M. J. Pro) 372
Bestimmung des Curcumins in Drogen (K. H. Müller und H. Honerlagen) 372
Bestimmung der Inhaltsstoffe von Rhabarber (R. Paris und H. Moyse) 373
Bestimmung des Saponingehaltes von Roßkastanienextrakten und -präparaten nach der Aescinolmethode (H. Römisch) 373
Bestimmung von Isoniazid (M. Mladenović, Z. Blagojević und D. Živanov) 374
Argentometrische Bestimmung von Theophyllinäthylendiamin neben anderen Arzneistoffen (H. Beral, E. Demetrescu, V. Stoicescu und P. Grintescu) 374
Papierchromatographisches Verhalten der Hydrochloride von Tetracain und Phenylephrin und deren densitometrische Bestimmung (H. Schriftman) 375
Alkaloide (F. Šantavý; J. Poisson; E. Steinegger und F. Kaczmarek; B. Kamieński und B. Waligóra; B. Kamienski; H. Sakurai, Y. Yoneda und T. Nomura; V. J. Bakre, Z. Karaata, J. C. Bartlet und C. G. Farmilo; E. M. Pearce) 375
Antibiotica (L. B. Senjavina und B. P. Bruns; J. Levine, E. Garlock und H. Fischbach; F. A. Bacher, G. V. Downing jr. und J. S. Wood jr.; D. J. Jenden und D. B. Taylor; A. A. Forist, S. Theal und W. A. Struck; T. Miyake) 379

4. Analyse von biologischem Material

p_H-Schnellbestimmung in biologischen Flüssigkeiten (J. F. Frattini) 73
Röntgenographische Analyse verschiedener Elemente in vivo (B. Jacobson) . . 74
Bestimmung von Metallionen in biologischen Systemen (J. Ettori und S. M. Scoggan; G. Schwarzenbach und H. Gysling) 74
Schnelle Routinebestimmung von Magnesium im Serum mit ÄDTA (H. J. Claes, K. de Doncker und N. Rosselle) 74
Flammenphotometrische Calciumbestimmung in Serum (M. Filcek) 75
Jodbestimmung in Blutserum auf Grund der katalytischen Wirkung von Jod auf das Redoxsystem Cer(IV)-sulfatarsenige Säure (R. J. Magee und H. Spitzy; J. Fischl; H. Spitzy, M. Reese und H. Skrube) 75
Bestimmung von SH-Gruppen in biologischem Material (E. Mussini; I. M. Kolthoff und W. E. Harris) 75
Direktbestimmung von Blutharnstoff mittels Urease und Phenol-Hypochloritreaktion von Berthelot (P. Fleury und R. Eberhard) 76
Bestimmung von Kreatininphospat und Orthophosphat in Geweben (E. Gerlach und J. Janke; C. S. Hanes und F. A. Isherwood; I. Berenblum und E. Chain) 76
Aminosäuren (M. T. Beck, J. Császár und T. Huszka) 77
Glucoronsäure (T. Momose, Y. Ueda, M. Yoshinaga, J. Masui und M. Nagasaki) 77
Serumeiweiß (V. Neuhoff). Mit 1 Textabbildung 77
Bestimmungsmethode der β-Lipoproteine im Serum (M. Greppi, F. M. Antonini und L. Salvini; M. Burstein und J. Samaille) 78
Bestimmung von freiem und gesamten Cholesterin (N. Crawford) 78
Bestimmung von Aldosteron (T. Di Perri, G. Bertelli, F. Ravenni und M. Lodone) 79
Berichtigungen (L. Rosenthaler; W. Diemair und K. Franzen; E. Fischer und Penzoldt; G. J. van Kolmenschate; J. F. W. Tertoolen, D. A. Detmar und C. Buijze; H. Werner) 79
Identifizierung eines Lanosterin-Metaboliten (F. Gautschi und K. Bloch; P. B. Schneider, R. B. Clayton und K. Bloch; F. Gautschi und K. Bloch) 320
Spurennachweis von Albumin durch Analyse von Antigen-Antikörperpräcipitaten (F. Lohss und E. Kallee) 320
Peptide (T. B. Moore und C. G. Baker; A. B. Pardee; J. T. Edward und R. Crawford; J. T. Edward und R. Crawford) 320

Seite

Isolierung und Bestimmung von radioaktiven Caesium-137 in biologischem Material (N. Yamagata und T. Yamagata) 381
Mikrobestimmung von Calcium in Serum (O. P. Foss und B. Andersen; E. P. Clark und J. P. Collip) 381
Komplexometrische Bestimmung von Calcium im Urin (E. Knappe und V. Böckel) 382
Bestimmung von Zink im Harn (J. H. R. Kägi und B. L. Vallee) 382
Polarographische Bestimmung von Pb, Zn und Cu in Harn (F. Candura) . . . 383
Bestimmung von Blei- und Wismutspuren in organischem Material (J. C. Gage; J. C. Gage) 383
Bestimmung einiger Stickstoffkomponenten des Harnes in vermischten Geflügelexkrementen (J. Wagner und E. Franzen) 384
Nachweis von gelbem Phosphor und Phosphiden in biologischem Material (A. S. Curry, E. R. Rutter und Lim Chin-Hua) 384
Schneller Nachweis gewisser jodhaltiger Verunreinigungen im Serum (A. Grossmann und G. F. Grossmann) 385
Untersuchung der zur Anästhesie nach Schleich benutzten Mischung von Diäthyläther, Chloroform und Äthylchlorid sowie deren Gehalt in Organen (E. Gloesener, C. L. Lapiére und J. Versie) 385
Einfache Bestimmung des Blutalkohols im klinischen Labor (A. Mather) . . . 386
Identifizierung und Bestimmung von Diäthyl-p-nitrophenylthiophosphorsäureester in Geweben und Blut (E. Vidic; P. R. Averell und M. V. Norris) 386
Quantitative Bestimmung von freien Fettsäuren im Plasma (L. A. Carlson und L. B. Wadström) 386
Papierchromatographie von Eierlecithinen (Y Inouye und M. Noda; M. C. Pangborn) 387
Bestimmung von Äthylenglykol in Körperbestandteilen (R. N. Harger und R. B. Forney) 388
Aminosäuren (A. Hanson und W. von Studnitz; Th. Wieland und G. Pfleiderer; F. G. Fischer und H. Dörfel; L. F. Kerley; B. Jaselskis) . . . 389
Quantitative immunologische Bestimmung von Plasmaproteinen (H. E. Schultze und G. Schwick; M. Heidelberger und F. E. Kendall) 390
Bestimmung des an die α- oder β-Lipoproteine des Serums gebundenen Cholesterins (M. Burstein und J. Samaille; S. Pearson, S. Stern und T. H. McGavack) 390
Artspezifität von Serumalbumin (M. Sogami; M. Sogami, Y. Momotani und Y. Inoue) 391
Mikrobestimmung von Blut-Galactose mittels Glucose-Oxydase (G. Søndergaard) 391
Colorimetrische Bestimmung von Insulin (E. L. Fenton) 391
Fluorimetrische Bestimmung von Thymin in Desoxyribonucleinsäure und -derivaten (D. W. Roberts und M. Friedkin; O. H. Lowry, N. R. Roberts, K. Y. Leiner, M. Wu und A. L. Farr) 392
Spezifische colorimetrische Bestimmung von Phlorrhizin in biologischen Flüssigkeiten (F. A. Jenner und D. H. Smyth; G. Lehongre, J. Neumann und J. Lavollay) 393
Trennung und Bestimmung von Carotinoiden des Blattes (Cl. Costes) 393
Papierchromatographische Trennung der Sterine, steroiden Sapogenine und Triterpenoide (I. Nishioka) 394
Bestimmung von Cholesterin (A. Zlatkis, B. Zak und A. J. Boyle; D. N. Rhodes) 394
Bestimmung von Gesamtlipiden, Cholesterin und Phospholipiden in Cerebrospinalflüssigkeiten (E. Roboz, W. C. Hess, R. R. di Nella und W. Cevallos; J. H. Bragdon; H. H. Brown, A. Zlatkis, B. Zak und A. J. Boyle; O. H. Lowry, N. R. Robert, K. Y. Leiner, M. Wu und A. L. Farr) . . . 395
Farbreaktion einer Reihe von Steroiden mit dem Eisenchloridreagens nach Zak (F. Bischoff und J. G. Turner jr.; B. Zak, N. Moss, A. J. Boyle und A. Zlatkis) 395

Seite

Spektrophotometrische Bestimmung von Δ^4-3-Ketosteroiden mit Salicyloylhydrazid mit besonderer Anwendung auf Harn-Aldosteron (P. S. Chen jr.; I. E. Bush; W. R. Eberlein und A. M. Bongiovanni) 396
Qualitative Papierchromatographie von Δ^4- und $\Delta^{1,4}$-3-Ketosteroiden (F. J. Ritter und J. Hartel; J. W. H. Zijp; I. E. Bush) 397
Papierchromatographische Trennung und quantitativ-colorimetrische Bestimmung der 17-Ketosteroide im Urin (P. Göbel, F. Heni und A. d'Addabbo; S. Lieberman, B. Mond und E. Smyles; L. R. Axelrod; G. Oertel) . . . 397
Quantitative chromatographische Trennung von 17-Ketosteroidsulfaten von 17-Ketosteroidglucuroniden (J. J. Barlow und A. E. Kellie; J. K. Norymberski, R. W. H. Edwards, A. E. Kellie und A. P. Wade) 398
Trennung und Identifizierung mehrerer 17-Ketosteroidglucuronide aus Harn (H. Pelzer, W. Staib und D. Ott; O. Crépy, M. F. Jayle und F. Meslin; H. Pelzer und W. Staib; M. L. Lewbart und J. J. Schneider; I. E. Bush) 399
Bestimmung der endständigen Aminosäuren der Wachstumshormone in den Hirnanhangdrüsen von Mensch, Rhesusaffe, Buckelwal und Rind (A. J. Parcells und C. H. Li; C. H. Li und H. Papkoff; H. Papkoff und C. H. Li; C. H. Li; H. Fraenkel-Conrat; P. Edman) 399
Reinigung der Hormone mit Aktivkohle vor Anwendung des Kober-Testes zur Bestimmung der Oestrogene (W. Pschyrembel und G. Halder; B. Rässler und W. Hohlweg) 400
Bestimmung der oestrogenen Hormone im Harn (G. Ittrich; S. Kober; W. M. Allen) 400

5. Toxikologische Analyse

Erfahrungen mit der Papierchromatographie bei toxikologischen Untersuchungen (J. Schmidlin-Mészáros) 239
Toxikologische Analyse nichtflüchtiger organischer Verbindungen (P. L. Kirk und C. L. Brown; W. Collom und P. L. Kirk) 239
Untersuchung von Farbstoffteilchen, die häufig in der forensischen Analyse eine Rolle spielt (F. Klug, O. Schubert und L. L. Vagnina) 240
Gerichtschemisch wichtige Untersuchung von Tintenschriften (K. Koopmans) 240
Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus der Medizinischen Klinik der Medizinischen Akademie Erfurt
(Direktor: Prof. Dr. SUNDERMANN)

Über eine einfache, automatisch arbeitende Unterdruckregulierung zur Erzielung konstanter Soge mit Wasserstrahlpumpen bei stark variablem Wasserdruck

Von
SIEGFRIED TANNERT

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 11. Juni 1959)

Im Laboratoriumsbetrieb ist die Wasserstrahlpumpe das gebräuchlichste Hilfsmittel zur Erzeugung geringer bis mittelstarker Unterdrucke. Ein häufig wechselnder Sog wirkt sich auf Versuchsanordnungen mit konstant erforderlichem Unterdruck sehr störend aus, mitunter scheitern

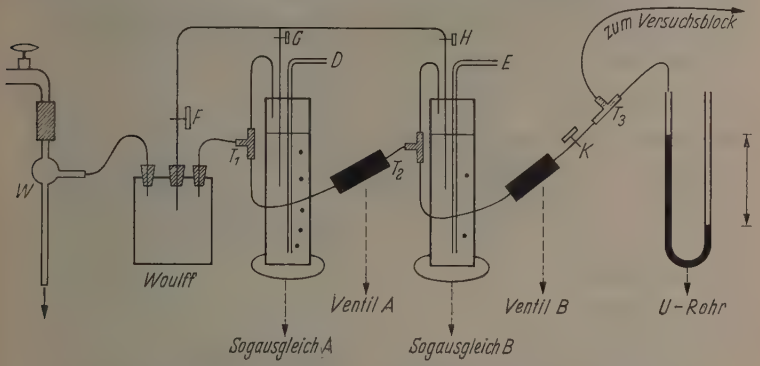

Abb. 1. Apparatur zur selbsttätigen Regulierung schwankender Unterdrucke

sogar ganze Versuchsserien an den unerwartet einsetzenden starken Druckstürzen, die z. B. bei bakteriellen Stoffwechseluntersuchungen bis zum Sistieren der Systemdurchströmung führen können. Ursache sind die oft erheblich schwankenden Druckverhältnisse im Wasserleitungsnetz. Mir ist weder in der Literatur noch in der Praxis eine Methode bekannt, die diese mißliche Frage bisher gelöst hätte. Zur Beseitigung der Druckschwankungen wurde daher der folgende einfache in Abb. 1 skizzierte Weg beschritten.

Der in der Wasserstrahlpumpe *W* erzeugte variable, in Relation zum angelegten Wasserdruck stehende Sog *W* leitet sich auf die Woulffsche

Flasche fort. Von da aus trifft der Sog, über das T-Stück T_1 gegabelt, den Sogausgleich A und das Ventil A. Der Sogausgleich A verfügt über ein Perlrohr mit sehr weitem Lumen (8 mm), um bei Überschreiten des Gegensogs an der Wassersäule die großen Übersogmengen der Wasserstrahlpumpe spielend und regulierend aufzunehmen. Durch das Ventil A, ein Watteventil mit lockerer Zellwollwattestopfung (Abb. 2), pflanzt sich der Sog über das T-Stück T_2 fort und gabelt zum Sogausgleich B und dem Ventil B. Die Durchlaßgröße des Ventils B — ebenfalls ein Watteventil wie A — ist so eingestellt, daß zwischen Ventil A und B eine geringe Druckdifferenz entsteht, die durch den Sogausgleich B sofort abgefangen wird durch das seltene Austreten von Perlblasen am Perlrohr B. Dadurch wirkt sich die zwischen Ventil A und B gelegene geringe Druckdifferenz nicht forcierend auf die Durchlaßgröße des Ventils B aus. Hinter dem Ventil B sind somit konstante Sogverhältnisse geschaffen, die an die Versuchsanordnung angelegt werden können. Ihre Größe kann über das graduierte U-Rohr als Manometer gemessen, andererseits an dieser Stelle die Konstanz des herrschenden Unterdruckes jederzeit überprüft werden. Der zur Versuchsanordnung führende, durch das Ventil B tretende Sog stellt den Nutzsog C dar.

Im einzelnen bestehen in diesem Druckregulierungssystem folgende mathematische Beziehungen.

Gleichung I

Es ist der an der Wasserstrahlpumpe entstehende

$$\underbrace{\text{Sog } W - \text{Sogausgleich } A}_{\text{(stark variabel)}} = \underbrace{\text{Nutzsog } C + \underbrace{\text{Sogausgleich } B}_{\text{(leicht variabel)}}}_{\text{praktisch constans} = N}$$

Gleichung II

$$\text{Ventildurchlaß } A = \text{Nutzsog } C + \text{Sogausgleich } B$$

also ist

$$\text{Sog } W - \text{Sogausgleich } A = \text{Ventildurchlaß } A = N$$

Da die Größe N, die Summe aus Nutzsog C und Sogausgleich B, praktisch ein konstanter Faktor ist, stellt der Sogausgleich A die durch den Sog W bestimmte, variable und adaptative Größe dar, ist also das Hauptprinzip der Regulation. Als Nebenprinzip tritt der Sogausgleich B nur dann in Kraft, wenn infolge starker Beanspruchung des Sogausgleichs A der dort befindliche Wasserspiegel durch massiv austretende Perlblasen bei maximalem Sog der Wasserstrahlpumpe gehoben wird und in dem Systemanteil vor dem Ventil A die Soggröße mäßig ansteigt. Dieser Soganstieg wirkt sich in geringem Umfange verstärkend auf den Ventildurchlaß A aus und läßt den Sogausgleich B adaptativ gering stärker in Funktion

treten. Der Durchlaß durch Ventil *B* wird dadurch in einer kaum meßbaren Größe berührt, und bleibt, sofern die Durchströmungsgröße der Versuchsanordnung sich nicht ändert, praktisch konstant. Damit liegt trotz stark variabler Sogschwankungen von seiten der Wasserstrahlpumpe am Versuch ein völlig konstanter Nutzsog.

Stellt man zwischen dem Durchlaß des Ventils *A* und dem durch das Ventil *B* strömenden Nutzsog *C* eine größere Druckdifferenz her, dann bleibt eine forcierende Wirkung auf die Durchlaßgröße des Ventils *B* nicht aus. Die Konstanz hinter dem Ventil *B* in Richtung Versuch ist damit nicht mehr gewährleistet. Die Hauptlast für den Sogausgleich der Sogschwankungen fällt dem Druckausgleich *A* zu, der sie infolge seiner Perlrohrweite auch spielend bewältigt. Wie aus Gl. I hervorgeht, muß das Regulationssystem selbstverständlich in dem Augenblick versagen, wenn bei zunehmendem Sinken des Wasserdruckes der Sog*W* unter die Größe des Nutzsoges *C* zu liegen kommt.

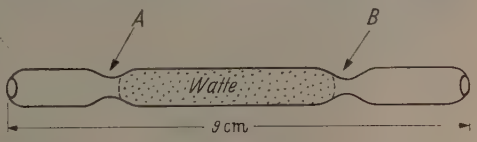

Abb. 2. Watteventil

Der Aufbau der Ventile *A* und *B* geht aus Abb. 2 hervor.

Es sind Watteventile, die aus einem Glasrohr von 7—8 mm äußerem Durchmesser hergestellt werden. Die beiden Enden des Rohres sind konisch abgeschmolzen, das Rohr an den Stellen *A* und *B* verjüngt. Der Raum zwischen den Verjüngungen wird mit weißer Zellwollwatte locker ausgestopft. Die Einstellung der Durchlaßgrößen geschieht bei den Ventilen durch Stopfen bzw. Entstopfen mit einem aufgerauhten Draht ohne jede Schwierigkeit leicht und rasch. Ein Ersatz der Watteventile beispielsweise durch Glasschliffhähne oder Capillarventile, über die in einer vorausgegangenen Mitteilung berichtet wurde, ist nicht möglich. Zwar vermögen Glasschliffhahn oder Capillarventil bei entsprechender Einstellung in dieser Anordnung bereits einen groben Druckausgleich zu bewerkstelligen. Ihnen fehlt jedoch das vielfältige capillare Spaltsystem eines Watteventils und damit jene hervorragende federnde Pufferwirkung, die zum Ausgleich der Sogschwankungen unbedingt erforderlich ist.

Arbeitet das Regulationssystem längere Zeit, vor allem in Versuchsräumen mit relativ trockener Luft, dann sinken die Wassersäulen in den Standzylindern infolge der Feuchtigkeitsentnahme durch die Perlblasen, im Sogausgleich *A* stärker als in *B*. Die Folge ist eine allmähliche Änderung des Nutzsoges *C*. Das im Sogausgleich *A* und *B* verloren gegangene Wasser kann während des laufenden Versuches bequem und eichgerecht ergänzt werden durch Einpipettieren an den Punkten *D* bzw. *E*. Der sich vollziehende Ausgleich ist am graduierten U-Rohr zu verfolgen. Ein etwaiges Zuviel an Wasser in den Standzylindern — bei Einstellen von

Unterdrucken anderer Höhe — läßt sich mühelos entnehmen nach Verschluß des Hahnes K und Öffnen der Hähne F, G bzw. H.

An das beschriebene Druckausgleichsystem sind verschiedene Wasserdrucke angelegt worden, die an der Wasserstrahlpumpe einem Wasserausstoß von 1 l bis 6 l/min entsprachen. Die durch die Pumpe entstandenen gewaltigen Sogdifferenzen glich das System mühelos und vollständig aus. Der Nutzsog blieb konstant.

Zusammenfassung

Zum Ausgleich der starken Sogdifferenzen bei Wasserstrahlpumpen als Folge erheblich schwankender Wasserdrucke wird eine automatisch arbeitende Unterdruckregulierung beschrieben. Der dadurch erzielte konstante Nutzsog kommt im Laboratorium all den Versuchsanordnungen zugute, die einen konstanten Unterdruck benötigen.

Oberarzt Dr. S. Tannert, Erfurt, Nordhäuserstr. 74
Medizinische Klinik der Medizinischen Akademie

Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta-32, India

Amperometric Determination of Copper with Mandelamidoxime

By

D. Banerjea and B. Chakravarty

With 2 Figures in the Text

(Received June 15, 1959)

Mandelamidoxime, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(:NOH) \cdot NH_2$, which contains the copper specific group of α-acyloinoximes[4], has been found to precipitate copper(II) quantitatively at a p_H of 7.9—9.0, in presence of an excess of the reagent, as the green compound of composition $C_8H_8N_2O_2Cu$. Quantitative precipitation occurs even in presence of ammonium chloride and Rochelle's salt (tartrate), provided an excess of the reagent is used, but not in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA).

In an ammonium chloride (0.1 M)-ammonia buffer medium of p_H 8—9 the diffusion current due to the net reaction $Cu^{II} \rightarrow Cu^{o}$ is fully developed at the dropping mercury electrode at a potential of —0.5 volt vs. saturated calomel electrode (S.C.E.), while in the same medium mandelamidoxime does not undergo any electrode reaction anywhere in the

vicinity of this potential. It has been observed by v. STACKELBERG and v. FREYHOLD[7] that the $E_{1/2}$ for both the steps in the reduction of copper(II) in ammoniacal medium are shifted to more negative values with increasing concentration of the latter. However, within the range of ammonia concentrations studied in the present investigation it has been observed that a potential of −0.5 volt vs. S.C.E. is sufficient for measurement of the full diffusion current due to the net reaction $Cu^{II} \rightarrow Cu^{0}$. Attempts to determine copper(II) by amperometric titration with mandelamidoxime have shown that 0.5—8.0 mg of copper at a concentration of ca. 0.8—3.2 mM can be determined with an error of less than $\pm$ 1% in ammonium chloride—ammonia buffer medium of p_H 8.3—8.8, containing 0.1 M ammonium chloride and 0.01% gelatin as a maximum suppressor. Even within the optimum p_H range and ammonia concentration increasing the ammonium chloride to 0.2 M leads to high results, and the same is also true in presence of tartrate, citrate, oxalate, etc. However, an excess of an indifferent electrolyte like the chloride, nitrate or sulfate of an alkali metal is without any effect.

In the presence of most of the commonly associated metals a preliminary separation is necessary. However, cadmium may be present in fairly large quantity without any interference.

Experimental

Preparations

Mandelamidoxime. Benzaldehyde was first converted into mandelonitrile by treatment with sodium bisulfite and potassium cyanide[5]. The crude mandelonitrile, obtained as an oil, was converted into the amidoxime by treatment with hydroxylamine in alkaline aqueous-alcoholic medium[3]. The impure product was recrystallized from water whereby it was obtained pure as a white crystalline solid, m.p. 162°C.

Copper(II)-mandelamidoxime. Copper sulfate pentahydrate (1 g) was dissolved in water (100 ml) and heated on the water-bath and then ammonium chloride (1 g) was added followed by mandelamidoxime (1.5 g) dissolved in hot water (100 ml). The mixture was immediately rendered ammoniacal (p_H ca. 8.5) and was then digested on the water-bath for about 15 min. The green precipitate of the copper compound was then filtered off under suction, washed thoroughly with water containing a little ammonia (p_H ca. 7.5—8.0) and finally dried over anhydrous calcium chloride in vacuo.

Anal. Found: Cu, 27.59; N, 12.06 per cent
Calc. for
$C_8H_8N_2O_2Cu$: Cu, 27.91; N, 12.31 per cent.

Determination of the p_H Limits for Complete Precipitation of the Copper(II) Compound. — These were determined by the method already described[1] and found to be p_H 7.9—9.0.

Amperometric Titrations

Apparatus. A Cambridge Pen-recording Polarograph was used for recording the polarograms, while the amperometric titrations were carried out in a cylindrical glass cell, connected to an external saturated calomel electrode through an agar-

KCl bridge, using a manual circuit of the type described by Meites[6] having a microammeter (0—50 μA; Model 726 of M/s. Triplett Electrical Instrument Co., USA) for measuring the current. Measurements of p_H were made with a Cambridge p_H Meter (Bench Type) using the Cambridge wide p_H range glass electrode (p_H 1—13) and saturated calomel electrode assembly set against standard buffers of known p_H.

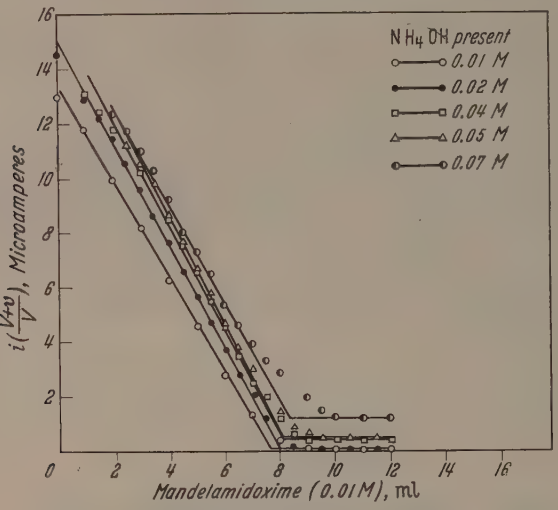

Fig. 1. Effect of ammonia (V, 40 ml)

Table 1. *Amperometric Titration of Copper under Different Conditions*
Total volume(V), 40 ml; supporting electrolyte, 0.1 M NH_4Cl with 0.01% gelatin; applied potential, —0.5 V vs. S.C.E.; drop time, ca. 3 sec; temp., 25—28°C (room temp.)

Concn. of NH_4OH (molar)	Other added substances	p_H	Copper		Error (mg)
			present (mg)	found (mg)	
0.01	—	8.00	5.08	4.89	—0.19
0.02	—	8.32	5.08	5.08	0.00
0.04	—	8.62	5.08	5.08	0.00
0.05	—	8.80	5.08	5.11	0.03
0.07	—	8.96	5.08	5.27	0.19
0.04	NH_4Cl, 0.1 N[1]	8.30	4.06	4.64	0.58
0.02	Na-K-tartrate, 0.02 M	8.34	4.06	6.10	2.04
0.02	$(NH_4)_2C_2O_4$, 0.02 M	8.28	4.06	No titration[2]	
0.04	KCl, 1%	—	7.62	7.65	0.03
0.04	KNO_3, 1%	—	7.62	7.68	0.06
0.04	K_2SO_4, 1%		7.62	7.65	0.03

[1] Total amount of NH_4Cl present in the solution is 0.2 M.

[2] Incomplete precipitation even on adding 25% excess of the reagent; hence, very little change in the current occurs on adding the reagent solution.

Reagents and Solutions. A freshly prepared aqueous solution of mandelamidoxime was used for the titrations.

Stock solution of copper(II) chloride was used for all the titrations excepting for the copper + silver and copper + lead mixtures, for which the nitrates of the metals were used. Standard solutions of copper(II) were prepared as usual from weighed quantities of electrolytic copper.

Table 2. *Amperometric Titration of Different Quantities of Copper*
Supporting electrolyte, 0.1 M NH_4Cl + 0.02 M NH_4OH with 0.01% gelatin; applied potential, −0.5 V vs. S.C.E.; drop time, ca. 3 secs; temp. 27−28°C (room temp.)

Volume of solution titrated V (ml)	Copper		Error (mg)
	present (mg)	found (mg)	
40	8.14	8.09	−0.05
40	6.10	6.16	0.06
40	5.08	5.08	0.00
20	4.06	4.06	0.00
20	2.54	2.54	0.00
20	2.03	2.00	−0.03
20	1.016	1.02	0.004
10	0.508	0.511	0.003

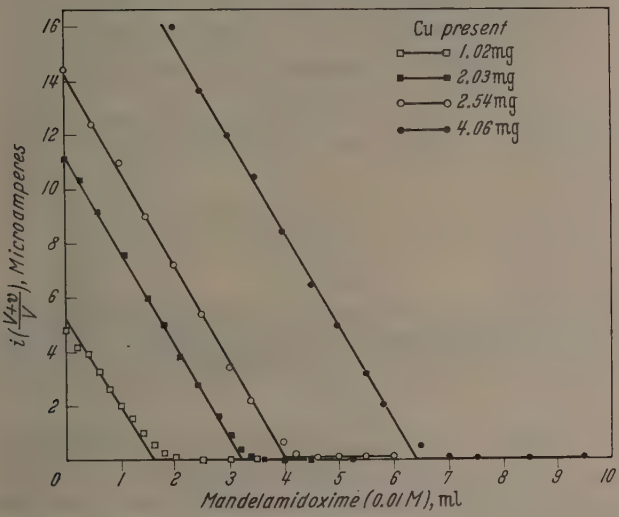

Fig. 2. Titration of copper (V, 20 ml)

Solutions of other salts used were prepared from reagent grade materials and standardized by usual methods. Gelatin used was of pure quality (E. Merck, Germany).

Optimum Conditions for the Titration of Copper(II). A potential of −0.5 volt vs. S.C.E. was selected for the titration. The copper solution was neutralized (p_H ca. 6) with dilute alkali (NaOH or KOH) to which was then added ammonium

chloride and ammonia followed by the requisite quantity of gelatin solution (0.5%). This was then diluted to a definite volume, an aliquot transferred to the titration cell which was deaerated with purified nitrogen and then titrated with an aqueous solution of mandelamidoxime of suitable concentration (about 5–10 times the molar concentration of copper in the solution under titration) recording the current after each successive addition of small increments of the reagent. The end point in a titration was obtained from the point of intersection of the two straight line portions in a plot of $i(V + v)/V$ vs. v (cf. Fig. 1) where V is the original volume of the copper solution under titration, v is the volume of the reagent solution added and i is the current measured in microamperes.

The results of some actual determinations are recorded in Table 1.

Under the optimum conditions determined as above titrations of different quantities of copper were carried out and the results are recorded in Table 2 and some are shown in Fig. 2.

Table 3. *Estimation of Copper in Presence of Other Metals**

Foreign metals present (mg)	Separation method	Copper		Error (mg)
		present (mg)	found (mg)	
1. Ag, 100	Ag separated as AgCl	9.53	9.45	−0.08
2. Pb, 100	Pb separated as $PbSO_4$	9.53	9.57	0.04
3. Cd, 350	No separation	12.70	12.95	0.25
4. Cd, 100	No separation	12.70	12.80	0.10
5. Bi, 100 Sb, 100	Cu separated as CuSCN (ref.[2])	19.06	19.20	0.14
6. Be, 100	,,	19.06	19.20	0.14
7. Fe, 100	,,	19.06	19.06	0.00
8. Zn, 100 Ni, 100	,,	19.06	19.20	0.14
9. Co, 100 Mn, 100	,,	19.06	19.06	0.00
10. Bi, Cd, Sb, Ni and Zn each 50 mg	,,	19.06	19.00	−0.06

* In (3) and (4) the total metals were present in 100 ml of which 40 ml were titrated. For the rest the foreign metals were first separated, the copper was then taken up in 100 ml of the supporting electrolyte (cf. Table 2) of which 40 ml were titrated.

Titration of Copper in Presence of other Metals. — Direct titration of copper without any separation is possible only in presence of cadmium. In the presence of all other commonly associated elements preliminary separation is necessary. Some actual experimental results are given in Table 3.

Summary

A rapid method for the amperometric determination of copper with mandelamidoxime is described. About 0.5—8.0 mg copper(II) at a concentration of ca. 0.8—3.2 mM can be determined with accuracy (error

less than $\pm 1\%$) in an ammonium chloride — ammonia buffer medium using a simple manual apparatus with a microammeter (0—50 μA) of large scale for measuring the current. Direct titration of copper is possible only in the presence of cadmium while in the presence of all other commonly associated elements preliminary separation is necessary.

Acknowledgement. The authors wish to acknowledge with appreciation their indebtedness to Prof. P. Ray, formerly Professor of Inorganic Chemistry and Director, Indian Association for the Cultivation of Science, for his interest in the work reported here. Thanks are also due to Sri K. K. Tripathi, a Senior Research Scholar in this department, for preparing the reagent.

References

[1] Bandyopadhayay (Banerjea), D., and P. Ray: J. Indian chem. Soc. **33**, 21 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 117 (1957). — [2] Demorest, D. J.: Ind. Engng. Chem. **5**, 216 (1913). — [3] Dubský, J. V., M. Kuraš and J. Trtílek: Collect. czechoslov. chem. Commun. **7**, 1 (1935); cf. Gross, F.: Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 1074 (1885). — [4] Feigl, F.: Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2083 (1923.) — Feigl, F., G. Sicher and O. Singer: Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2294 (1925). — Suter, H. A., and P. W. West: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 501 (1955). — [5] Gilman, H. (Editor-in-Chief): Organic Synthesis, Collective Vol. I, 2nd edit., p. 336, John Wiley & Sons., Inc., New York, 1947. — [6] Meites, L.: Polarographic Techniques, p. 8, Intersci. Publ., Inc., New York, 1955. — [7] v. Stackelberg, M., and H. v. Freyhold: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 120 (1940).

Dr. Debabrata Banerjea, Senior Scientific Officer, Inorganic Chemistry Division, National Chemical Laboratory, Poona-8, India
Formerly: Research Officer, Department of Inorganic & Analytical Chemistry, Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta-32, India

---

Aus der Bundesanstalt für Bodenforschung Hannover

Beitrag zur flammenphotometrischen Strontiumbestimmung in strontiumarmen Mineralen*

Von
H. Gundlach

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 2. März 1959)

Bei einer Arbeit über die Geochemie des Strontiums auf hydrothermalen Lagerstätten** ergab sich die Notwendigkeit, in einer größeren Anzahl von Proben den Strontiumgehalt zu bestimmen. Die zu untersuchenden Minerale waren nur zum geringen Teil eigentliche Strontium-

* Auszug aus dem methodischen Teil der Dissertation.
** Erscheint im Geol. Jahrb., Bd. 76.

Minerale, sondern vor allem Calcium- (Calcit, Aragonit, Dolomit, Ankerit, Fluorit, Anhydrit) und Barium- (Baryt, Witherit) Minerale (ferner einige Silicate und einige Blei-Minerale).

Der Sr-Gehalt in diesen Mineralen kann in weiten Grenzen schwanken, von völliger Sr-Freiheit bis zu im allgemeinen rund 5% Sr, gelegentlich auch noch mehr. Es handelt sich also um die Bestimmung von Sr bei gleichzeitiger Anwesenheit eines erheblichen Überschusses an anderen Elementen, vor allem an Ba, bzw. Ca und Mg. Wenn man als unterste Bestimmungsgrenze 0,002% Sr erreichen will, so ist das ein Verhältnis von 1 Teil Sr : etwa 25000 Teilen Fremdelement.

Andererseits ist es nicht erforderlich, die Genauigkeit der Einzelbestimmung sehr weit zu treiben. Die Unterschiede im Sr-Gehalt zwischen den einzelnen Mineralen und beim gleichen Mineral im Sr-Gehalt zwischen verschiedenen Lagerstätten oder bei gleichen Lagerstätten zwischen verschiedenen Bildungsphasen (Generationen) sind so groß, daß die Angabe von zwei Stellen, bei Gehalten von unter 0,5% von einer Stelle ausreicht.

Weitaus der größte Teil der heutigen Analysen auf geringe Mengen von Erdalkalien (also auch auf Sr) wird mit Hilfe flammenphotometrischer Methoden ausgeführt (siehe unter anderem[1,2,3,5,13–15]). Eine gute Literaturzusammenfassung gibt Herrmann[6]; eine wichtige neuere Arbeit über die flammenphotometrische Erdalkalibestimmung stammt von Schuhknecht u. Schinkel[10].

Einfluß von organischen Substanzen auf die Strontiumemission*

Es ist bekannt, daß bei Verwendung organischer Lösungsmittel die Nachweisempfindlichkeit häufig verbessert wird. Wir untersuchten die Emissionssteigerung für reine Strontiumlösungen durch folgende organische Verbindungen:

Säuren: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure
Alkohole: Methylalkohol, Äthylalkohol, n-Propylalkohol, n-Butylalkohol
Glykole: Äthylenglykol, Methylglykol, Äthylglykol, n-Butylglykol
Äther: Isopropyläther, Dioxan
Ketone: Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Acetonylaceton, Acetophenon, Cyclohexanon
Kohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol.

Die Konzentration an organischer Substanz betrug 0, 2, 10, 20, 50 und 80 Vol-% (falls nicht eine beschränkte Mischbarkeit mit Wasser die Herstellung der hohen Konzentrationen verhinderte) (Abb. 1—4). Zum Vergleich wurde jeweils die gleiche Mischung Wasser — organische Substanz

* Für alle in dieser Arbeit durchgeführten Versuche stand ein Beckman Spektralphotometer mit Flammenzusatz, Modell D.U., zur Verfügung.

(ohne Sr) mitgemessen; so wurde der Flammenuntergrund für die Messung bei jedem Verhältnis Wasser — organische Substanz festgestellt.

Diese Versuche zeigen, daß die Emissionserhöhung am stärksten ist (auf mehr als das doppelte) mit Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol.

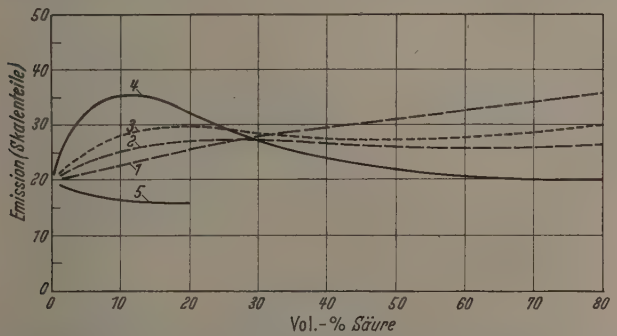

Abb. 1. Steigerung der Sr-Emission durch Zusatz von Säuren (gegen Flammenuntergrund). 2 mg Sr/l, 461 mμ; Sauerstoffdruck: 0,63 at; Wasserstoffdruck: 0,30 at. *1* Ameisensäure; *2* Essigsäure; *3* n-Propionsäure; *4* n-Buttersäure; *5* Perchlorsäure

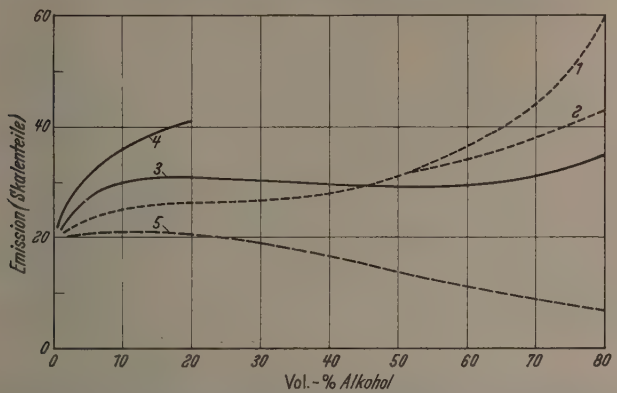

Abb. 2. Steigerung der Sr-Emission durch Zusatz von Alkoholen (gegen Flammenuntergrund). 2 mg Sr/l, 461 mμ; Sauerstoffdruck: 0,63 at; Wasserstoffdruck: 0,30 at. *1* Methylalkohol; *2* Äthylalkohol; *3* n-Propylalkohol; *4* n-Butylalkohol; *5* Glykol

Alle übrigen untersuchten organischen Substanzen erhöhen die Sr-Emission nur unbedeutend. Aceton scheidet wegen seines hohen Dampfdrucks für Reihenanalysen aus.

Bei Prüfung von Alkohol-Wassergemischen als Lösungsmittel liegt die untersuchte Höchstkonzentration von 80 Vol-% auf dem steil ansteigenden Ast der Alkoholkonzentrations-Emissionskurve. Die Verwendung einer 80 vol-%ig alkoholischen Lösung ist demnach unzweckmäßig,

kleinste Konzentrationsabweichungen würden starke Emissionsänderungen bewirken. Wir gingen deshalb zu reinen alkoholischen Lösungen von wasserfreiem Strontiumchlorid* über, bei denen also eine Alkohol-

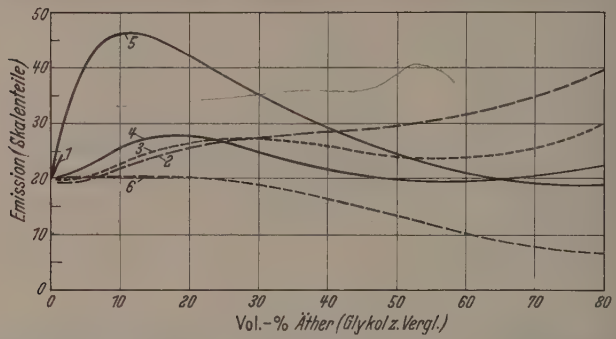

Abb. 3. Steigerung der Sr-Emission durch Zusatz von Äthern (gegen Flammenuntergrund). 2 mg Sr/l, 461 mμ; Sauerstoffdruck: 0,63 at; Wasserstoffdruck: 0,30 at. *1* Isopropyläther; *2* Dioxan; *3* Methylglykol; *4* Äthylglykol; *5* n-Butylglykol; *6* Glykol

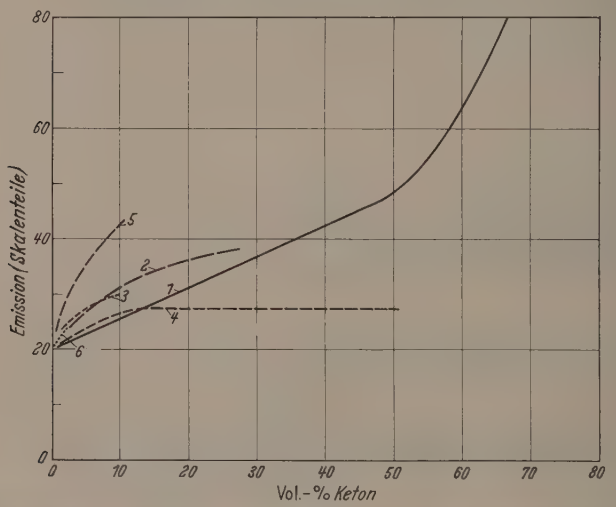

Abb. 4. Steigerung der Sr-Emission durch Zusatz von Ketonen (gegen Flammenuntergrund). 2 mg Sr/l, 461 mμ; Sauerstoffdruck: 0,63 at; Wasserstoffdruck: 0,30 at. *1* Aceton; *2* Methyläthylketon; *3* Diäthylketon; *4* Acetonylaceton; *5* Cyclohexanon; *6* Acetophenon

Konzentrationsabhängigkeit nicht mehr besteht. Störend, wenn auch nicht in dem Maße wie bei Aceton, wirkt allerdings auch hier wieder

* Die salzsaure Lösung wird zur Trockne gedampft und mit Alkohol aufgenommen.

der Dampfdruck des Alkohols bei Zimmertemperatur, außerdem ist auch die Hygroskopizität des Alkohols zu berücksichtigen.

Es ergab sich für Methanol eine über 10fache Steigerung der Emission gegenüber der wäßrigen Lösung, für Äthanol eine etwa 7fache, bei Messung mit dem für wäßrige Lösung günstigen Wasserstoff-Sauerstoffdruck.

Da der betreffende Alkohol in der Flamme verbrennt, kann durch Steigerung der Sauerstoff- bzw. Verminderung der Wasserstoffzufuhr, wohl infolge Erhöhung der Flammentemperatur, eine weitere Erhöhung der Emission erzielt werden. Gleichzeitig wird durch den erhöhten Sauerstoffdruck auch eine größere Menge Probelösung angesaugt und zerstäubt.

Tabelle 1. *Strontium in verschiedenen Lösungsmitteln*
Sr-Emission gemessen bei: $H_2 = 0{,}2$ at; $O_2 = 0{,}8$ at; 461 mμ

Lösungsmittel	Emission (Skalenteile)		
	Methanol	Äthanol	Wasser
Konzentration der Lösung (mg/l Sr)			
1,0	100	68	8,5
0,4	58,5	48	7
0,2	45	40	6
0,0	34	34	5
Emission für 1 mg/l Sr = (Verhältnis)	66	34	3,5
	19 :	10 :	1
Ansaugzeiten für 5 ml Lösung, = (Verhältnis)	1 min 10 sec	2 min 5 sec	1 min 25 sec
	0,82 :	1,47 :	1
Verhältnis der zerstäubten Mengen (reziproke Ansaugzeit)	1,21 :	0,68 :	1
Demnach ist die wahre Emissionserhöhung:	15,7 :	14,7 :	1

Die mit Methanol und Äthanol weiter getriebenen Versuche wurden auch auf die Untersuchung der Ansaugzeiten ausgedehnt, um so die wahre Emissionserhöhung zu bestimmen.

Nach den Versuchen verhalten sich bei dem für Methanol günstigen H_2-O_2-Druck (0,2; 0,8 at) (Tab. 1) die Emissionen (für 1 mg/l Sr) bei Wasser : Methanol : Äthanol wie 1 : 19 : 10. Die reziproken Ansaugzeiten, d.h. die zerstäubten Mengen je Zeiteinheit verhalten sich bei Wasser : Methanol : Äthanol wie 1 : 1,21 : 0,68. Demnach ist die tatsächliche Emissionssteigerung für Sr (wenn man auf jeweils gleiche Lösungs- und damit Sr-Mengen bezieht) Wasser : Methanol : Äthanol wie 1 : 15,7 : 14,7 (das Verhältnis wird etwas geringer, wenn man für die Zerstäubung des Wassers das für wäßrige Lösungen günstigste Druckverhältnis $H_2 : O_2$ wählt). Die Emissionssteigerung ist demnach für Methanol und Äthanol

fast gleich. Beide Stoffe haben günstige und ungünstige Eigenschaften; Methanol wird reichlich zerstäubt, hat aber bei Zimmertemperatur einen nicht unerheblichen Dampfdruck, was die Arbeit erschwert, wenn man reproduzierbare Werte erhalten will; für Äthanol benötigt man höhere Gasdrucke bzw. weitere Capillaren, um die Emissionssteigerung voll auszunutzen, dafür ist der Dampfdruck geringer und damit die Störanfälligkeit durch Verdunstung vor der Bestimmung. Bei beiden Lösungsmitteln besteht die Gefahr, daß Wasser aus der Luft aufgenommen wird, was die Emission wieder erniedrigt.

Als Gesamtergebnis aller Versuche und Betrachtungen zur emissionssteigernden Wirkung von organischen Stoffen kann man zusammenfassen: Aceton, Methanol und Äthanol erhöhen die Emission stark. Die Verwendung von reinem Methanol und reinem Äthanol als Lösungsmittel ist technisch gut durchführbar und führt bei optimalen Versuchsbedingungen für jedes Lösungsmittel zu einer Emissionssteigerung von mehr als einer Zehnerpotenz.

Über die Gründe der Emissionserhöhung durch organische Substanzen gibt es eine umfangreiche Literatur. Ein einheitliches Ergebnis zeichnet sich noch nicht ab. Eine gute Zusammenfassung zeigen Pungor, Hegedüs, Thege u. Zapp[9] auf. Danach und nach eigenen Versuchen ergibt sich, daß die Oberflächenspannung keinen bedeutenden Einfluß auf die Emission hat, wohl aber die Viscosität sowie eine für jede Kombination Kation — organische Substanz charakteristische Konstante, deren Deutung noch aussteht.

Berücksichtigung der Querempfindlichkeit (Störung durch fremde Kationen)

Interferenzen treten für Strontium bei der Wellenlänge 460,7 mμ nicht auf. Trotzdem kann man eine Intensitätssteigerung durch verschiedene fremde Elemente feststellen, die wohl von dem durch den Monochromator gelangten Streulicht herrührt (Herrmann[6]), d.h. im Bereich der Analysenlinie des zu messenden Elementes wird die Gesamtemission durch das in der Lösung enthaltene Hauptelement angehoben, ohne daß in diesem Bereich Linien oder Banden des Hauptelementes liegen.

Diese Emissionserhöhung ist in der Literatur kritisch betrachtet worden. Mit Ausnahme von Ikeda[8], der das Ionisationspotential als Kriterium für Emissionssteigerung oder -senkung ansieht (demnach würde die Sr-Emission durch Ba erhöht und durch Ca und Mg erniedrigt), stellen alle Autoren eine Zunahme der Emission aller Erdalkalien durch gleichzeitig in der Lösung anwesende andere Erdalkalien fest. Bis zum 10fachen Überschuß eines Erdalkalielements über das zu bestimmende ist der erhöhende Einfluß im allgemeinen zu vernachlässigen, er liegt dann noch etwa in der Fehlergrenze der Bestimmung selbst. Für die

Bestimmung bei ungünstigeren Mengenverhältnissen sind in den letzten Jahren Methoden ausgearbeitet worden, die sämtlich die Tatsache ausnutzen, daß die durch das anwesende überschüssige Element hervorgerufene (scheinbare) Emission bei der Wellenlänge des zu bestimmenden Elements linear mit der Konzentration des Überschußelements steigt. Es sind dies unter anderem die Verfahren von HINSVARK, WITTWER u. SELL[9], VALEE[16], GERGELY u. VÉRADI[4] sowie von SCHUHKNECHT u. SCHINKEL[10].

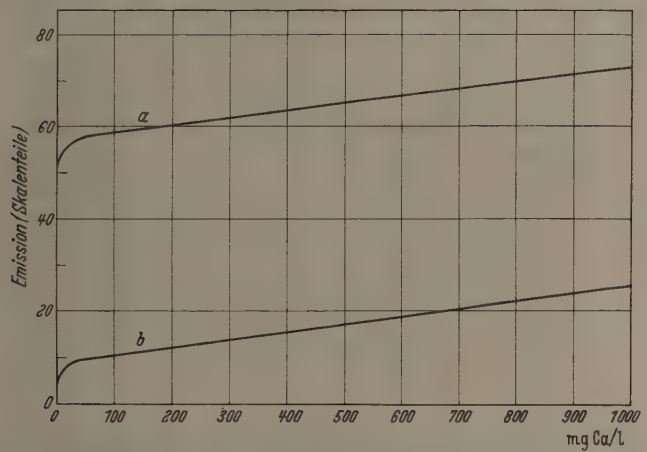

Abb. 5. (Scheinbare) Steigerung der Sr-Emission durch Zusatz von Calcium. 461 mμ; Sauerstoffdruck: 0,63 at; Wasserstoffdruck: 0,30 at; Bezugslösung: 10 mg Sr/l — 100 Skalenteile. *a* Emission (von Calcium + 5 mg Sr/l); *b* Flammenuntergrund (nur Calcium)

In eigenen Versuchen wurde festgestellt, daß die (scheinbare) „Sr"-Emission durch Ca bis zum Verhältnis Sr:Ca wie 1:1000 linear mit dem Ca-Gehalt der Lösung ansteigt, das gleiche gilt für Ca + Mg bis zum Verhältnis Sr:Ca:Mg wie 1:1000:500 sowie für Ba mindestens bis zum Verhältnis 1:200. Die Emission einer reinen Ca- oder Ba-Lösung bei 460,7 mμ steigt also linear mit der Ca- oder Ba-Konzentration (Abb. 5 und 6). Weitere Versuche zeigen, daß diese Emission von Ca und Ba im Bereich von 460—470 mμ unabhängig von der Wellenlänge ist; d.h. es handelt sich in diesem Wellenlängenbereich um ein Kontinuum, dessen Intensität konzentrationsabhängig ist und das unter Umständen aus Streulicht herrührt, das durch den Monochromator gelangt.

Damit ergibt sich die Möglichkeit, die reine Strontiumemission dadurch zu messen, daß man die Emission bei 460,7 mμ (Maximum einstellen) und etwa bei 466 mμ (hier ist die Emission des Sr in den vorliegenden Mengen = 0) mißt. Die Differenz der beiden Messungen entspricht der reinen Strontiumemission.

Die auf Strontium zu analysierenden Minerale enthalten nun außer Ca und Mg bzw. Ba noch einige andere Elemente, deren Abtrennung umständlich ist, deren Gehalt in gewissen Grenzen schwankt und die die Emission von Erdalkalien, also hier des Strontiums, beeinflussen.

Es sind dies vor allem die Elemente Fe, Mn, Al und Si, die als Verunreinigung in fast jeder Probe vorkommen. Si kann bei der Probenvorbereitung bequem abgetrennt werden. Die Abtrennung der übrigen genannten Elemente ist aber erheblich umständlicher als ihre Berücksichtigung bei der flammenphotometrischen Bestimmung.

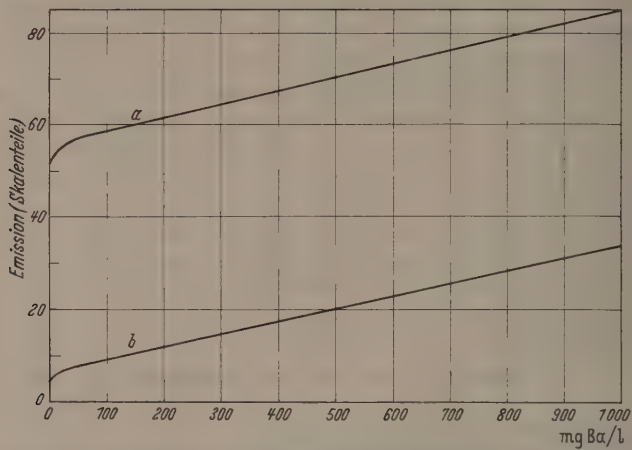

Abb. 6. (Scheinbare) Steigerung der Sr-Emission durch Zusatz von Barium. 461 mμ; Sauerstoffdruck: 0,63 at; Wasserstoffdruck: 0,30 at; Bezugslösung: 10 mg Sr/l = 100 Skalenteile; *a* Emission (von Barium + 5 mg Sr/l); *b* Flammenuntergrund (nur Barium)

Nach Tab. 2 ergibt sich, daß eine Abtrennung von Fe, Mn und Al unnötig ist, wenn man wie im vorliegenden Fall nicht das Hauptelement (den Hauptbestandteil) der betreffenden Probe, sondern einen untergeordneten Bestandteil ermitteln will. Die emissionssenkende Wirkung der drei Elemente Fe, Mn und Al wirkt sich nämlich vorwiegend auf die Emission des Hauptelements der Lösung aus. Die Emission des zu bestimmenden, nur in geringer Konzentration vorliegenden Elements ist fast unbeeinflußt.

Die Versuche der Tab. 2 sind mit Lösungen angestellt worden, die bei einer Substanzeinwaage von 200 mg/50 ml jeweils einer Substanz mit 50% Ca und 0,048% Sr entsprechen. Dazu kommen Mg, Fe, Mn, Al einzeln und in Kombination. Im Extremfall entspricht dies einer Substanz mit 50% Ca, 0,048% Sr, 25% Mg, 10% Fe, 10% Al, 7,5% Mn. Die Sr-Werte fallen auch bei so extremen Mengen (rund 100% Metalle, keine Anionen) nur um nicht mehr als 10% zu niedrig aus.

Tabelle 2. *Versuche mit Störelementen*

Eingesetzte Lösung (0,9%ige Salzsäure)

Sr mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Fe mg/l	Mn mg/l	Al mg/l	Pb mg/l	Messung: Skalenteile gegen Untergrund	Messung: Differenz	Messung: entspricht einem Sr-Gehalt (mg/l)	Abweichung (Relativer Fehler) %	Bemerkungen
1,9	—	—	—	—	—	—	29/10	19	1,9	± 0	—
1,9	2000	—	—	—	—	—	74/55	19	1,9	± 0	Ca ohne Einfluß, hebt Untergr. an
1,9	2000	1000	—	—		—	82/63	19	1,9	± 0	Mg ohne Einfluß, hebt Untergr. an
1,9	2000	—	400	—	—	—	101/84	17	1,7	— 10	Fe senkt Sr-Emission und hebt Untergr. an
1,9	2000	—	—	300	—	—	79/61	18	1,8	— 5	Mn senkt Sr-Emission und hebt Untergr. an
1,9	2000	1000	400	—	—	—	103/86	17	1,7	— 10	—
1,9	2000	—	—	-	400	—	60/42	18	1,8	— 5	Al senkt Sr-Emission und senkt Untergrund
1,9	2000	1000	—	—	400	—	71/54	17	1,7	— 10	—
1,9	2000	—	400	—	400	—	86/69	17	1,7	— 10	—
1,9	2000	1000	400	—	400	—	83/67	16	1,6	— 15	—
10*	—	—	—	—	—	—	52/2	50	10	± 0	—
10*	—	—	—	—	—	3000	52/2	50	10	± 0	Kein Emissionseinfluß durch Pb

Ablesegenauigkeit ± 1 Skalenteil = ± 5%

* In HNO_3-Lösung (1,7%).

Diese Genauigkeit reicht für die Bestimmung so geringer Sr-Mengen in Ca- und Ba-Mineralen völlig aus. Da ferner in der Natur niemals gleichzeitig so hohe Mg-, Fe-, Al- und Mn-Gehalte auftreten können, sind die gefundenen Werte in der Praxis genauer als in dem als Modell gewählten ungünstigen Fall.

Tabelle 3. *Vergleich der Emission von Ca und Sr in verschiedenen Lösungsmitteln*
a) einzeln
Ca, gemessen bei 423 mμ (Maximum eingestellt) gegen Wasser bzw. Alkohol; Einstellung von Wasserstoff-Sauerstoffdruck optimal für Äthanol (Sauerstoff 0,8 at Wasserstoff 0,2 at)
Sr, gemessen bei 461 mμ (Maximum eingestellt) gegen Wasser bzw. Alkohol; Einstellung von Wasserstoff-Sauerstoffdruck optimal für Äthanol (Sauerstoff 0,8 at Wasserstoff 0,2 at)

Ca	Messung (Skalenteile Differenz gegen Untergrund)	Sr	Messung (Skalenteile Differenz gegen Untergrund)
2 mg/l in Äthanol	98	2 mg/l in Äthanol	89
0,2 mg/l in Äthanol	9	0,2 mg/l in Äthanol	3,5
2 mg/l in Methanol	57	2 mg/l in Methanol	43
0,2 mg/l in Methanol	4	0,2 mg/l in Methanol	3,5
2 mg/l in Wasser	4,6*	2 mg/l in Wasser	4,9*
0,2 mg/l in Wasser	0,6*	0,2 mg/l in Wasser	0,6*

* 5fache Menge gemessen.

b) wenig Sr neben viel Ca, gemessen bei 461 mμ (Maximum eingestellt) gegen 466 mμ

	Messung 461/466 mμ	Differenz gegen Untergrund (Skalenteile)	2000 mg/l Ca täuschen vor mg/l Sr
Lösungsmittel: Wasser:			
1 mg/l Sr	20/10	10	
1 mg/l Sr + 2000 mg/l Ca	60/50	10	4
Lösungsmittel: Methanol:			
1 mg/l Sr	20/5	15	
1 mg/l Sr + 2000 mg/l Ca	70/55	15	3,5

Die emissionssenkende Wirkung von Fe, Mn und Al, die auf einer in der Flamme erfolgenden Verbindungsbildung zu Sr-Ferriten, -Manganiten und -Aluminaten beruht, wirkt sich bei großem Ca-Überschuß also nur gering aus. Die emissionssenkende Wirkung von Fe, Mn und Al wird im wesentlichen vom Ca abgefangen.*

Bei Sr-Mineralen wie Strontianit usw. wirkt sich die emissionssenkende Wirkung selbstverständlich auf das Hauptelement, also auf das Strontium, aus; in diesem Falle ist die Bestimmung des nur in Mengen von

* Verfahren zur flammenphotometrischen Ca-Bestimmung, die die Störung durch Fe und Al mit Hilfe eines Sr-Zusatzes vermeiden, beruhen auf dem gleichen Prinzip.

wenigen Prozenten vorhandenen Calciums ohne Abtrennung von Fe usw. möglich.

Es wurden analoge Versuche mit Alkohol als Lösungsmittel für Ca ausgeführt (Tab. 3). Dabei ergab sich eine praktisch gleich große Emissionssteigerung auch für Calcium.

Auch Versuche mit Gemischen (1 mg/l Sr + 2000 mg/l Ca) zeigten das gleiche Bild wie die wäßrige Lösung: Die reine Sr-Emission (gemessen gegen den Untergrund neben der Linie) wird durch Ca nicht beeinflußt, der Untergrund wird durch Ca ebenso erhöht wie in wäßriger Lösung. Das Verhältnis der Emission von Sr und Ca ist in alkoholischer Lösung fast gleich dem in wäßriger Lösung. 2000 mg/l Ca täuschen in wäßriger Lösung 4 und in alkoholischer Lösung 3,5 mg/l Sr vor. Mit Alkohol läßt sich also wohl die Sr-Emission steigern; da die Ca-Emission aber ebenfalls etwa gleichstark steigt, läßt sich die Sr-Bestimmung in Gegenwart von viel Ca nicht empfindlicher gestalten. Es müßte dazu erst eine Abtrennung des Strontiums erfolgen, was bei der großen Ähnlichkeit von Sr und Ca und dem hier vorliegenden extremen Verhältnis von Sr : Ca nicht sinnvoll ist.

Angewandte Analysenverfahren

Aufgrund der erwähnten Versuche wurden die im folgenden beschriebenen Analysenverfahren ausgearbeitet und für die Untersuchung von Mineralen angewandt:

Aufschluß der Substanz

Die Einwaagen betragen bei Sr-reichen ($> 0{,}1\%$) Mineralen (im wesentlichen Baryt) 100 mg, bei Sr-armen ($< 0{,}5\%$) Mineralen (im wesentlichen Calcit) 200 mg, bei sehr Sr-armen ($< 0{,}01\%$) Mineralen (im wesentlichen Silicate) 500—1000 mg.

Carbonate löst man in Salzsäure und wenigen Tropfen Salpetersäure, verdampft zur Trockne, röstet (um SiO_2 unlöslich zu machen), nimmt mit 4 ml Salzsäure (1:3) auf, kocht auf, filtriert in einem 50 ml-Meßkolben durch Weißbandfilter und füllt mit Wasser auf.

Sulfate schmelzt man mit 1—2 g Kaliumnatriumcarbonat, laugt die Schmelze mit Wasser aus, filtriert (Rotbandfilter), wäscht mehrfach mit Ammoniumcarbonathaltigem Wasser (um Na, K und SO_4^{2-} zu entfernen), löst vom Filter mit 4 ml heißer Salzsäure (1:3), und füllt im 50 ml-Meßkolben mit Wasser auf (bei Pb-Mineralen nimmt man hier wie oben an Stelle von Salzsäure Salpetersäure).

Zum Aufschluß der Silicate dient der übliche Sodaaufschluß. Die abgeschiedene, auf dem Filter gesammelte und geglühte Kieselsäure wird mit Flußsäure abgeraucht, der Rest wird mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, die Schmelze wird ausgelaugt, die Lösung zum Kieselsäurefiltrat zugefügt, ausgefallenes $BaSO_4$ wird abfiltriert, geglüht, gewogen und zur Bestimmung von mitgefallenem $SrSO_4$, wie bei den Sulfaten (siehe oben) angegeben, weiterbehandelt. Die R_2O_3-Fällung geschieht wie üblich (mit Bromwasserzusatz, damit Mn mitfällt), die Sesquioxyde werden umgefällt, das Filtrat wird zur Trockne gebracht, die Ammoniumsalze werden abgeraucht. Nach dem Aufnehmen mit wenig verdünnter Salzsäure erfolgt die Ammoniumcarbonatfällung (oder Oxalatfällung) der Erdalkalien. Man filtriert, glüht, wägt (CaO + SrO), löst mit 4 ml heißer Salzsäure (1:3) und füllt im 50 ml-Meßkolben mit Wasser auf.

Messung

Nach dem Aufschluß liegen 0,9%ige salzsaure (1 ml konz. Salzsäure/50 ml) Lösungen vor, die außer den Erdalkalien nur noch (bei Carbonaten und Sulfaten) etwas Fe, Mn und Al enthalten.

Die Eichkurven für 10—100 mg/l Sr sind so genau linear, daß die Berechnung nach genau linearen Kurven keine Abweichung bringt. Die Abweichung der Kurven von der Linearität liegt im Bereich der Meßgenauigkeit, d. h. sie beruht auf Ungenauigkeiten der Ablesung. Darum kann auf die Verwendung von Eichkurven verzichtet werden; es muß nur jeweils zur Einstellung des Instrumentes eine Eichsubstanz im oben erwähnten Konzentrationsbereich mitgemessen werden. Die Einstellung erfolgt stets so, daß mit größtmöglicher Empfindlichkeit und kleinstmöglichem Spalt gemessen wird [Eichlösung = 100 Skalenteile, reines Lösungsmittel (0,9%ige Salzsäure) = 0 Skalenteile bzw. Untergrund (bis zu 10 Skalenteilen), abhängig von der Spaltbreite usw.].

a) Meßverfahren für Sr-reiche Ba-Minerale. Die Messung der Lösungen und der betreffenden Eichlösung gegen reines Lösungsmittel erfolgt bei 460,7 mμ (Maximum eingestellt). Die Ba-Korrektur wird durch Messung einer Sr-freien Ba-Lösung (man verwende spektralreine $BaCO_3$-Präparate, „p.a."-Ba-Präparate enthalten stets etwas Sr) unter den Bedingungen der Sr-Messung durchgeführt [für Baryt bei 100 mg Einwaage, auf 50 ml aufgefüllt, nimmt man 0, 1000 und 2000 mg Ba/l, entsprechend 0, 50 und 100% Ba; daraus wird der Ba-Anteil der Emission berechnet. Reiner Baryt hat 58,9% Ba, Sr-haltiger entsprechend weniger, in den meisten Fällen reicht die Berechnung der Ba-Emission für 50% Ba].

b) Meßverfahren für Sr-arme Ca- (und Ba-)Minerale. Die Messung der Lösungen, der betreffenden Eichlösung (und von reinem Lösungsmittel zur Kontrolle) erfolgt bei 460,7 mμ gegen 466 mμ (bei 460,7 mμ Maximum einstellen). Die Differenz der beiden Ablesungen entspricht direkt dem Sr-Gehalt, eine Korrektur ist nicht erforderlich.

Jede Substanzlösung wird gegen die Eichlösung gemessen, deren Sr-Gehalt gleich bis etwa doppelt so groß ist wie der der Substanzlösung. Es wird jeweils mit 100 mg/l Sr als Eichlösung begonnen; alle Substanzlösungen, deren Emission dann weniger als 50 Skalenteilen entspricht, werden mit der Lösung 50 mg/l Sr erneut gemessen usw. Bei Sr-armen Proben erfolgt die Einstellung auf 1 mg/l = 10 oder 20 Skalenteile, damit der oft hohe (Ca-, Mg- usw.) Untergrund meßbar ist.

Genauigkeit der Strontiumbestimmungen

Eine ausführliche Fehlerbetrachtung ist nicht erforderlich, da für den hier verfolgten Zweck eine Genauigkeit von $\pm$ 10% völlig ausreicht.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit werden die Prozente Sr in einem Baryt und in einem Calcit aus je 12 einzelnen Aufschlüssen bestimmt. Für den Baryt ergibt sich der mittlere Fehler der Einzelmessung $\sigma = \pm 0{,}03$; der mittlere relative Fehler der Einzelmessung $\sigma = \pm 2{,}14$; für den Calcit lauten die Zahlen $\sigma = \pm 0{,}0007$, $\sigma = \pm 9{,}37$.

Der recht hohe Fehler für den Baryt kommt durch einen „Ausreißer" zustande. Da in der Praxis das Auftreten solcher „Ausreißer" ebenfalls möglich ist, wurde er von der Fehlerberechnung nicht ausgeschlossen.

Die methodischen Fehler der in Rede stehenden Sr-Bestimmung sind gering. In Tab. 2 (S. 17) sind so hohe Zusätze an Störelementen verwendet worden, wie sie bei keiner praktisch vorkommenden Probe

auftreten. Der beobachtete Maximalfehler von rund 10% dürfte also in der Praxis nie erreicht werden. Ein weiterer methodischer Fehler ist das Einschleppen von Verunreinigungen durch die verwendeten Reagentien. Diese enthalten keine nachweisbaren Sr-Mengen, aber geringe Ca-Gehalte. Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß durch die Reagentien im ungünstigsten Falle ein Ca-Gehalt von 0,12% in der Probe vorgetäuscht werden kann. Beim Auslaugen der Schmelze, Waschen der Niederschläge usw. könnte ein geringer Teil von Erdalkalien als Carbonat in Lösung gehen und sich so der Bestimmung entziehen. Auch hier ergibt eine Überschlagsrechnung, daß die durch die Löslichkeit etwa bedingten Fehler völlig belanglos sind.

Zusammenfassung

Die Steigerung der Strontiumemission in der Flamme durch organische Stoffe, vor allem durch Alkohole, Äther, Ketone und organische Säuren wird genau untersucht. Bei Alkoholen steigern Methanol und Äthanol, bei den Ketonen Aceton die Sr-Emission am stärksten; die Steigerung beträgt bei Methanol und Äthanol in Abwesenheit von Wasser mehr als eine Zehnerpotenz. Der hohe Dampfdruck bei Zimmertemperatur und die Hygroskopizität dieser Substanzen erschweren aber ihre Anwendung bei Reihenanalysen.

Ca, Ba und Mg heben nur den Flammenuntergrund im Bereich der gemessenen Sr-Linie an, beeinflussen die Sr-Emission aber in keiner Weise. Fe, Mn und Al bilden in der Flamme Verbindungen mit Sr und senken so seine Emission. Bei Anwesenheit von viel Ca (gegen Sr) fängt das Ca die emissionssenkende Wirkung von Fe, Mn und Al auf Sr so weit ab, daß sie vernachläßigt werden kann. Ca wirkt also bezüglich Sr als Puffer gegen emissionshemmende Zusätze. Analog wirkt Ba. Die emissionssteigernde Wirkung der Alkohole ist auf Ca so stark, daß man sie auf Sr bei Anwesenheit eines Ca-Überschusses nicht ausnutzen kann. Es werden einfache Verfahren zur flammenphotometrischen Strontiumbestimmung gegeben für sulfatische (z. B. Baryt), carbonatische (z. B. Calcit) und silicatische Minerale. Die relative Genauigkeit der nach diesen Verfahren ausgeführten Strontiumbestimmungen liegt im allgemeinen bei $\pm 5\%$. Sie kann in ungünstigen Fällen (stark verunreinigte Minerale) $\pm 10\%$ erreichen.

Literatur

[1] Chow, T. J., u. T. G. Thompson: Analyt. Chemistry **27**, 18 (1955); vgl. diese Z. **148**, 371 (1955/56). — [2] Diamond, J. J.: Analyt. Chemistry **27**, 913 (1955); vgl. diese Z. **151**, 57 (1956). — [3] Ettre, K., u. J. Ádám: diese Z. **155**, 105 (1957). — [4] Gergely, Gy., u. F. P. Váradi: Acta physica Acad. Sci. hung. **5**, 51 (1955); vgl. diese Z. **150**, 222 (1956). — [5] Hegedüs, A. Y., T. Millner u. E. Pungor: Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 304 (1953); **61**, 308 (1955); vgl. diese Z. **145**, 204 (1955); **151**,

375 (1956). — [6] Herrmann, R.: Flammenphotometrie. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer, 1956. — [7] Hinsvark, O. N., S. H. Wittwer u. H. M. Sell: Analyt. Chemisytry **25**, 320 (1953); vgl. diese Z. **142**, 282 (1954). — [8] Ikeda, S.: Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., („Ritu"), Ser. A., **9**, 1, 9, 16 (1957); vgl. diese Z. **159**, 295 (1957/58). — [9] Pungor, E., A. J. Hegedüs, I. Konkoly Thege u. E. É. Zapp: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1247; vgl. diese Z. **154**, 434 (1957). — [10] Schuhknecht, W., u. H. Schinkel: diese Z. **160**, 23 (1958). — [11] Schuhknecht, W., u. H. Schinkel: diese Z. **162**, 266 (1958). — [12] Siebert, H., u. S. Rapoport: diese Z. **150**, 81 (1956). — [13] Sugawara, K., T. Koyama u. N. Kawasaki: Bull. chem. Soc. Japan **29**, 679, 683 (1956); vgl. diese Z. **157**, 119/120 (1957). — [14] Taylor, A. E., u. H. H. Paige: Analyt. Chemistry **27**, 282 (1955); vgl. diese Z. **149**, 151 (1956). — [15] Tucholka-Szmeja, B.: Chem. analit. (Warszawa) **1**, 255 (1956); vgl. diese Z. **163**, 393 (1958). — [16] Vallee, B. L.: Nature (London) **174**, 1050 (1954).

Dipl. Chem. H. Gundlach, Hannover, Bundesanstalt für Bodenforschung, Wiesenstr. 1

Lehrkanzel für analytische Chemie im II. Chemischen Universitätslaboratorium Wien (Österreich)

Methode zur Anreicherung von Thorium aus salpetersaurer äthylalkoholischer Lösung am stark basischen Anionenaustauscher Dowex-1

Anwendung zur Bestimmung von Thorium in Silicatgesteinen

Von

J. Korkisch und **P. Antal**

(Eingegangen am 9. Juli 1959)

Die immer mehr ansteigende Bedeutung von analytischen Anreicherungs- und Bestimmungsmethoden für Thorium, macht es notwendig, Methoden zu entwickeln, mit denen auch Mikrogrammengen dieses Radioelements erfaßt werden können.

Unter den zur Anreicherung von Thorium verfügbaren Verfahren sind vor allem die Ionenaustausch- und Extraktionsmethoden dazu geeignet, das Thorium von einer großen Anzahl seine Endbestimmung störenden Fremdionen abzutrennen.

Durch systematische Untersuchungen auf dem Gebiete des Ionenaustausches in mineralsauren gemischt-wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen ist es uns durch Bestimmung der Verteilungskoeffizienten des Thoriums zwischen seinen salpetersauren äthylalkoholischen Lösungen und dem stark basischen Anionenaustauscher Dowex-1 gelungen, die geeigneten Bedingungen für eine quantitative Anreicherung von Thorium auf diesem Austauscher zu ermitteln[1].

Diese Untersuchungen haben ergeben, daß das Thorium in derartigen Lösungen unter ganz bestimmten Bedingungen als negativ geladener Nitratkomplex vorliegt. Dies sind die Grundlagen der vorliegenden Arbeit, deren Prinzip folgendes ist:

Die salpetersaure thoriumhaltige Lösung wird mit Äthanol* versetzt, so daß die resultierende Mischung 80%ig an Alkohol ist und eine Gesamtnormalität an Salpetersäure von 0,7 n aufweist. Hierauf wird die Lösung durch ein entsprechend vorbehandeltes Harzbett bestehend aus Dowex-1 fließen gelassen, das nach beendeter Sorption des Thoriums mit einer Waschlösung derselben Zusammensetzung wie die Sorptionslösung gewaschen wird. Anschließend wird das Thorium mit 0,1 n Salpetersäure eluiert (die mit Äthyläther gesättigt wird, um das am Harz adsorbierte Benzin mit dem der Alkohol vergällt worden war, zu desorbieren). Das Eluat wird eingedampft, nach Zerstörung organischer Substanzen mit Perhydrol-Salzsäure wird das Thorium spektrophotometrisch mit Thoronol bestimmt[2].

Mittels dieser Methode ist es möglich, praktisch alle die spektrophotometrische Endbestimmung des Thoriums störenden Fremdionen abzutrennen, während bei anderen in der Literatur beschriebenen Methoden das Thorium wohl auch auf stark basischen Anionenaustauschern angereichert wird, jedoch in rein wäßrigen stark salpetersauren Lösungen[5,8], wobei nur eine Trennung von einzelnen Elementen wie z. B. von Uran[3] oder den Seltenen Erden[4] möglich ist.

Die Tatsache, daß die vorliegende Methode zur Analyse von Silicatgesteinen auf ihren Thoriumgehalt herangezogen werden kann, bedeutet, daß sie möglicherweise ein wichtiges Hilfsmittel zur geochemischen Prospektion dieses Radioelements darstellt.

Versuchsteil

Lösungen und Reagentien

Ionenaustauscher. Der stark basische Anionenaustauscher Dowex-1 (50 bis 100 mesh**, Chloridform) wurde vor seiner Verwendung durch Behandlung mit 2 n Salpetersäure in die Nitratform übergeführt.

Thoriumstandardlösungen. Einer mit 8-Hydroxychinolin eingestellten, stark salpetersauren Thoriumlösung, die 2,00 mg Thorium/ml enthielt, wurde 1 ml entnommen und mit 1 n Salpetersäure auf 100 ml aufgefüllt. 1 ml $\simeq$ 20 μg Thorium.

Lösungen anderer Elemente. Es wurden Standardlösungen einer großen Anzahl von Elementen aus p. a.-Reagentien bereitet.

Salpetersäurelösungen. Aus konz. Salpetersäure p. a. wurden 3,5- und 0,1-n Salpetersäurelösungen hergestellt.

---

* Spätere Untersuchungen zeigten, daß auch andere aliphatische Alkohole wie z. B. Methanol, Propanol, Isopropanol usw. sowie auch Aceton anstelle von Äthanol verwendet werden können, allerdings unter Änderung der hier angegebenen Versuchsbedingungen.

** Nominelle Siebzahl.

Ascorbinsäure. Reines Präparat der Wiener Heilmittelwerke.

Farbstofflösung. 0,1%ige wäßrige Lösung von Thoronol (British Drughouses Ltd., Pool, England).

Konz. und 0,1 n Salzsäure; 38—40%ige Flußsäure p. a.; Perhydrol p. a.

Apparaturen

Ionenaustauschersäulen. Es wurden Ionenaustauschersäulen des bereits früher[7] beschriebenen Typs verwendet. Das Harzbett (von 15 cm Länge) befindet sich dabei zwischen zwei Glaswollepfropfen in einem 20 cm langen Rohr (⌀ 7 mm). Das Niveaugefäß besitzt eine Kapazität von ungefähr 75 ml und das Capillarrohr weist einen Durchmesser von 1,5 mm auf.

Spektrophotometer. Zur Endbestimmung des Thoriums[2] wurden die Beckman Spektrophotometer Modell B oder DU benutzt. Die Messungen erfolgten bei einer Wellenlänge von 545 mμ unter Anwendung von 1 cm-Küvetten und einer blauempfindlichen Photozelle.

Versuche zur Anreicherung von Thorium an Dowex-1

1 ml der Thoriumstandardlösung (Gehalt 20 μg Thorium) wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 25 ml 3,5 n Salpetersäure aufgenommen und die Lösung mit 100 ml Äthanol verdünnt. Die so erhaltene Mischung, die in ihrer Gesamtheit 0,7 n an Salpetersäure und 80%ig an Äthanol war, wurde dann durch ein Harzbett fließen gelassen, das mit einer der Sorptionslösung analog zusammengesetzten Lösung vorbehandelt worden war. Hierauf wurde mit 150 ml derselben Lösung nachgewaschen und das Thorium mit 100 ml 0,1 n Salpetersäure eluiert; nach der weiteren Behandlung des Eluats (siehe Arbeitsvorschrift S. 25) wurde das Thorium spektrophotometrisch bestimmt.

Tabelle 1

Angewendete Thoriummenge μg	Wiedergefundene Thoriummenge μg
5	4,8
10	9,7
20	20,2
25	24,6
50	48,9
50	51,0
100	97,5
150	146,6
200	203,5
300	307,6
500	489,5
1000	923,4

Die Ergebnisse einer Reihe gleichartiger Versuche, bei denen nur die angewendeten Thoriummengen variiert wurden, sind in Tab. 1 zusammengestellt. Man erkennt, daß das Thorium bis zu 500 μg/125 ml Sorptionslösung quantitativ angereichert und wieder eluiert werden kann. Über den Einfluß anderer Faktoren, nämlich der Salpetersäure- bzw. Alkoholkonzentration wird an anderer Stelle ausführlich berichtet[1].

Die hier angewendeten Versuchsbedingungen können auf Grund dieser Erkenntnisse als optimal angesehen werden.

Trennung des Thoriums von Uran, Titan, Zirkonium, Eisen usw. Einfluß von Fremdionen

Diese Versuche wurden wie oben, jedoch unter Zusatz des zu prüfenden Fremdelementes (als Kation oder Anion), durchgeführt.

Aus Tab. 2 ist zu entnehmen, daß keines der untersuchten Kationen zusammen mit dem Thorium adsorbiert wird. Eine Störung der Anreicherungs- und Trennungsoperationen des Thoriums ist im wesentlichen nur bei Anwesenheit von großen Mengen an Anionen zu befürchten. Da jedoch bei der unten angegebenen Aufschlußmethode ein Mindestmaß an Anionen gebildet wird, deren Konzentration keinerlei Einfluß auf die Adsorption des Thoriums ausübt, d. h. keine Verdrängung des Thoriumnitratkomplexes vom Harz bewirkt, ist bei der Bestimmung des Thoriums in Mineralen keine Störung durch Anionen zu befürchten.

Tabelle 2

Angewendete Thoriummenge µg	Ion	Gleichzeitig anwesendes Fremdion* Menge in Milligramm	Wiedergefundene Thoriummenge µg
40	UO_2^{2+}	1,0	38,6
40	Ti^{4+}	5,0	39,5
40	Zr^{4+}	1,0	38,4
40	Fe^{3+}	100,0	40,2
40	Al^{3+}	50,0	40,5
40	Ca^{2+}	200,0	39,8
40	Mg^{2+}	50,0	40,1
40	NO_3^-	100,0	40,0
40	NO_3^-	500,0	39,7
40	NO_3^-	700,0	38,6
40	NO_3^-	1000,0	35,4
40	Cl^-	500,0	37,8

* Alle Kationen lagen als Nitrate, die Anionen als Natriumsalze vor.

Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Thorium in Silicatgesteinen

Aufschluß der Probe. 1 g der Probe wird in einer Platin- oder Plastikschale mit einer ausreichenden Menge eines Gemisches an konz. Fluß- und konz. Salpetersäure (Verhältnis etwa 1:1) versetzt und auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wird dann erneut auf gleiche Weise mit dem Säuregemisch behandelt.

Anschließend wird der Rückstand 5 mal mit konz. Salpetersäure zur Vertreibung der Fluoride abgedampft. Der völlig trockene kiesel- und flußsäurefreie Rückstand wird unter gelindem Erwärmen in 25—30 ml 3,5 n Salpetersäure gelöst und die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben filtriert. Nach dem Waschen der Schale und des Filters mit insgesamt 50 ml 3,5 n Salpetersäure wird mit Salpetersäure derselben Normalität zur Marke aufgefüllt und gut durchgemischt.

Vorbehandlung des Harzbettes. Das mit 50 ml 1,0 n Salpetersäure praktisch eisenfrei gewaschene Harzbett (Nitratform) aus Dowex-1 wird mit 50 ml einer Mischung bestehend aus 100 ml Äthanol und 25 ml 3,5 n Salpetersäure vorbehandelt. Um zu verhindern, daß es bei dieser Operation zu einer Bildung von Luftblasen in der Säule kommt, soll diese Mischung ungefähr 12 Std stehen gelassen werden.

Ionenaustausch und Elution. 25 ml der 3,5 n salpetersauren Aufschlußlösung werden mit 100 ml Äthanol versetzt und die Mischung, die nun 80%ig an Äthanol und 0,7 n an Salpetersäure ist, 1—2 Std lang stehengelassen. Anschließend läßt man die Lösung mit einer Geschwindigkeit von nicht mehr als 0,5 ml/min durch die Säule fließen, wäscht mit 100 –150 ml einer Mischung aus 25 ml 3,5 n Salpetersäure und 100 ml Äthanol nach und eluiert dann das Thorium mit 100 ml 0,1 n Salpetersäure (äthergesättigt).

Quantitative Bestimmung des Thoriums. Das Eluat wird in einem Glas- oder Quarzgefäß fast bis zur Trockne eingedampft. Zur Zerstörung der aus dem Harz stammenden organischen Verbindungen versetzt man den Rückstand mit einigen Millilitern konz. Salzsäure und Perhydrol, läßt einige Zeit stehen und dampft die

Lösung erneut langsam auf dem Wasserbad ein. Diese Oxydationsoperation soll tunlichst 2mal wiederholt werden. Danach wird der trockene Rückstand unter gelindem Erwärmen portionenweise in insgesamt 8 ml 0,1 n Salzsäure gelöst und die Lösung dabei gleichzeitig in einen 10 ml-Meßkolben gebracht. Man fügt dort einige Kristalle Ascorbinsäure (zur Reduktion von gegebenenfalls noch anwesenden Eisenspuren) und 1 ml der Thoronollösung zu, füllt mit 0,1 n Salzsäure zur Marke auf und mißt nach 5—10 min die Extinktion der Lösung gegen einen entsprechend hergestellten Leerwert. Mit Hilfe einer Eichkurve wird dann der Thoriumgehalt der Lösung ermittelt[2].

Analysenergebnisse

In Tab. 3 sind die Ergebnisse von 5 Silicatgesteinsanalysen (Karlsteinite und Thuresite) zusammengestellt, die nach der obigen Arbeitsvorschrift erhalten worden sind. Die in Spalte 3 angegebenen Werte stellen die Thoriumgehalte/g Gestein nach Zusatz von 10 μg Thorium dar. Spalte 4 gibt die Differenz zwischen den in den Spalten 2 und 3 angeführten Werten wieder. Wie daraus ersichtlich ist, weichen die gefundenen Zahlen um bis zu 10% vom Sollwert ab.

Tabelle 3

Silicatgestein	μg Thorium/g	μg Thorium/g nach Zusatz von 10 μg Thorium	Differenz in μg Thorium
1	10,1	19,8	9,7
2	18,3	28,8	10,5
3	18,1	29,1	11,0
4	60,0	70,3	10,3
5	20,1	31,0	10,9

In einem anderen aliquoten Teil der Aufschlußlösung, der zur Trockne eingedampft und 2- bis 3mal mit Salzsäure abgedampft werden muß, läßt sich auch das Uran nach Durchführung von Anreicherungsverfahren bestimmen[6]. Es ist daher möglich, beide Radioelemente in ein und derselben Aufschlußlösung nach Durchführung von zwei getrennten Säulenoperationen zu erfassen.

Zusammmenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode zur Anreicherung des Thoriums aus salpetersaurer äthanolhaltiger Lösung am stark basischen Anionenaustauscher Dowex-1 (Nitratform) beschrieben. Das Thorium wird zum Unterschied von den meisten anderen praktisch in Frage kommenden Elementen als negativ geladener Nitratkomplex aus 0,7 n salpetersaurer 80% Äthanol enthaltender Lösung am Ionenaustauscher sorbiert. Nach dem Waschen des Harzes mit einer der Sorptionslösung analog zusammengesetzten Lösung wird das Thorium mit 0,1 n Salpetersäure eluiert und nach dem Eindampfen des Eluats spektrophotometrisch mittels Thoronol als Reagens bestimmt. Bei der Anwendung dieser Methode auf Silicatgesteine werden ebenso gute Resultate wie mit anderen Methoden erzielt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. F. Hecht für seine Hilfe, die für das Zustandekommen dieser Arbeit von großem Nutzen war.

Literatur

[1] Antal, P., J. Korkisch u. F. Hecht: J. inorg. nucl. Chemistry (im Druck). — [2] Banks, Ch. V., u. C. H. Byrd: Analyt. Chemistry **25**, 416 (1953); vgl. diese Z. **144**, 227 (1955). — [3] Carswell, D. J.: J. inorg. nucl. Chemistry **3**, 384 (1957). — [4] Danon, J.: J. inorg. nucl. Chemistry **5**, 237 (1958). — [5] Jenkins, I. L., u. R. J. Richardson: A. E. R. E. C/R 1217 (1953). — [6] Korkisch, J., A. Farag u. F. Hecht: diese Z. **161**, 92 (1958). — [7] Korkisch, J., M. R. Zaky u. F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 485; vgl. diese Z. **161**, 396 (1958). — [8] Ying-Mao Chen, Chia-Tsung Lin u. Tung-Ho Chen: J. Chin. chem. Soc. Ser. **11**, **2**, 111 (1955); vgl. C. A. **1956**, 15619.

Dr. J. Korkisch, II. Chem. Universitätslaboratorium, Wien IX., Währinger Straße 38 (Österreich)

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien

Bestimmung geringer Urangehalte in Gesteinen und Rohphosphaten

Von

G. Jangg, W. Ochsenfeld und F. Habashi

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 22. Juni 1959)

Von den vielen untersuchten und eingehend von Rodden[7] diskutierten Methoden zur Bestimmung geringer Mengen Uran, wie sie in Gesteinen und Rohphosphaten vorkommen, werden heute neben den fluorimetrischen vor allem polarographische Methoden angewendet. Man nutzt bei letzteren die Eigenschaft des Urans aus, die Reduktion von Nitrationen an der Quecksilberelektrode zu katalysieren und erreicht dadurch schon bei Konzentrationen von 0,01 μg U/ml auswertbare Stufen[3,4]. Nach Hecht u. Mitarb.[2] ist es am günstigsten, in 0,01 n reiner Salpetersäure zu arbeiten. Wie das Uran vermag auch eine ganze Anzahl von anderen Ionen die Nitratreduktion zu katalysieren, so daß die Lösungen peinlichst von Fremdionen zu reinigen sind.

Diese Abtrennung der störenden Verunreinigungen geschieht heute zumeist mit Hilfe von Ionentauschern[2,6]. Das Verfahren beruht darauf, daß Uran im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen befähigt ist, mit verschiedenen anorganischen oder organischen Säuren Komplexe zu bilden, die das Uran anionisch gebunden enthalten. Beim Durchtropfen der komplexen Lösung durch stark basische Anionenaustauscher wird Uran gebunden, während die übrigen Metalle nicht aufgenommen werden.

da sie als Kationen vorliegen. Nach Eluieren des Ionentauschers liegen reine, für die polarographische Bestimmung geeignete Uranlösungen vor.

Hecht u. Mitarb.[2,6] beschreiben eine Methode zur Analyse von natürlichen Wässern, bei der die polarographische Bestimmung des Urans mittels der katalytischen Nitratwelle nach Reinigung der Lösung durch Ätherextraktion mit nachfolgendem Ionenaustausch aus Acetatlösung bzw. zweimaligen Ionenaustausch ohne Ätherextraktion durchgeführt wird. Die Methode gibt im allgemeinen zufriedenstellende Werte. Bei ihrer Anwendung auf Rohphosphate und Gesteine mit höheren Gehalten an Schwermetallen treten aber nach unseren Feststellungen verschiedene Störungen auf, die gewisse Abänderungen des Verfahrens notwendig machen. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

Die vom Uran durch Ionenaustausch abzutrennenden Begleitmetalle lassen sich allgemein in drei Gruppen einteilen:

a) Rein kationisch vorliegende Metallionen; dazu zählen z.B. unter den Bedingungen, wie sie beim Ionenaustausch vorliegen, die Ionen von Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium usw.

b) Metalle, die wie das Uran fähig sind, mit einer Säure Anionenkomplexe zu bilden [Thorium, Eisen(III), Seltene Erden, Zirkonium und andere].

c) Metalle, die echte Anionen bilden (Molybdate, Chromate, Arsenate, Wolframate und andere).

Während die Trennung des Urans von den Metallen der Gruppe a) keinerlei Schwierigkeiten bereitet, werden die Metalle der Gruppe b) und c) vom Ionenaustauscher ebenfalls aufgenommen und gelangen beim Eluieren mit dem Uran in die Bestimmungslösung. Jedoch ist auch die Trennung von den Metallen zumindest der Gruppe b) in ausreichendem Maße möglich, da das Uran zum Unterschied von den anderen Metallen sehr stabile Anionenkomplexe bildet, das Komplexbildungsgleichgewicht für die anderen Metalle aber weitgehend auf seiten der dissoziierten Komponente liegt. Daher nimmt der Austauscher die anderen Metalle nur in geringem Maße auf. Der Trennfaktor kann durch eine zweite Säulenoperation noch wesentlich gesteigert werden.

Die Metalle, die unter die Gruppe c) fallen, werden vom Ionenaustauscher sehr stark, im allgemeinen noch stärker als der anionische Urankomplex gebunden. Solche störenden Anionen müssen vor der Bestimmung entfernt oder zerstört werden. Das letzte ist im Falle von Vanadaten und Chromaten durch Reduktion zu den niederwertigen Metallkationen möglich.

Nach Hecht gelingt es, das Uran in schwach saurer Acetatlösung auch von größeren Mengen Thorium, Cer, Seltenen Erden, Eisen(III), Aluminium, Chrom(III), Blei, Calcium und Magnesium befriedigend zu trennen. Nach eigenen Versuchen versagt die Methode jedoch bei Gegen-

wart von Metallen der Gruppe c) und auch in Gegenwart von Phosphorsäure, da im letzten Falle Uran beim vorgeschriebenen p_H der Acetatlösung als Uranylphosphat fällt. Acetataustausch in stark saurer Lösung ist nicht möglich, da bei $p_H < 3$ auch der anionische Uranylacetatkomplex nicht beständig ist, daher keine Sorption des Urans an dem Ionenaustauscher erfolgt. In einer neueren Arbeit schlägt HECHT[5] für die Abtrennung von Phosphat die Verwendung von Salzsäure anstelle des Acetatpuffers zur Bildung des Anionenkomplexes vor und erreicht durch Zugabe von Reduktionsmitteln bessere Trennwirkung.

FISHER u. KUNIN[1] reinigen Uranlösungen für die colorimetrische Analyse, indem sie das Uran durch Zusatz von Schwefelsäure in den sehr stabilen anionischen Uranylsulfatkomplex überführen. Die Trennung von den übrigen Metallen ist nicht so selektiv wie bei der Acetatsäule, da die Schwefelsäure auch mit anderen Metallen stabilere Anionenkomplexe bildet als die Essigsäure. Besonders Eisen(III) wird beim Arbeiten in Schwefelsäure neben Uran vom Ionenaustauscher aufgenommen. Eine Verbesserung der Trennwirkung erreichen FISHER u. KUNIN durch Zugabe von SO_2, das Eisen(III) zu dem nicht störenden Eisen(II) reduziert. Daneben reduziert SO_2 auch Chromate zu Chrom(III) und Vanadate zu Vanadium(IV), so daß auch eine Trennung von diesen Metallen erreicht wird.

Wir haben nun untersucht, ob die Trennung nach FISHER u. KUNIN, die nur für die weniger scharfe Reinigung erfordernde colorimetrische Uranbestimmung geprüft ist, auch für eine nachfolgende polarographische Bestimmung ausreicht. Bei dieser Bestimmung stören vor allem die verhältnismäßig großen Mengen an SO_4-Ionen, die in das Eluat gelangen. Zu ihrer Abtrennung schaltet man am besten noch eine Acetatsäulenoperation nach. Bei nicht zu stark verunreinigten Uranlösungen reicht aber auch eine einmalige Sulfatsäulenoperation aus, wenn man die Schwefelsäure aus dem Eluat durch Abrauchen in der Quarzschale entfernt.

Versuchsteil

Vorbereitung der Austauschmaterialien

Für die Acetatsäule. Käuflicher Austauscher Amberlite IRA 400 wird notfalls in der Reibschale zerkleinert und eine Kornfraktion von 0,25—0,50 mm herausgesiebt; eine größere Menge des Harzes wird unter langsamen Durchtropfenlassen mit 0,1 n Salzsäure 8 Std behandelt, mit destilliertem Wasser gewaschen und in einer Glasstöpselflasche unter Acetatpuffer (4,2 g Natriumacetat und 1 ml Eisessig in 1 l Wasser gelöst) aufbewahrt. Aus dieser Vorratsflasche werden die jeweils erforderlichen Mengen zur Füllung der Analysensäulen entnommen.

Für die Sulfatsäule. Die herausgesiebte Kornfraktion von 0,25—0,50 mm wird 8 Std in einer größeren Säule mit 0,1 n Schwefelsäure behandelt, die langsam durch die Säule tropft. Man wäscht mit Wasser nach und läßt unter verdünnter Schwefelsäure vom p_H-Wert 1,5 stehen.

Kapazität der Austauschersäulen

Die Säulen (vgl. Abb. 1) werden mit etwa 0,75 ml Amberlite IRA 400 gefüllt. Sie vermögen, wie Versuche gezeigt haben, bis zu 35 μg Uran als Acetatkomplex (Abb. 2) bzw. bis zu 60 μg Uran als Sulfatkomplex (Abb. 3) zu binden. Die Füllung wird jeweils nur einmal verwendet, da gegebenenfalls aufgenommene Chromate, Vanadate, Molybdate usw. kaum mehr quantitativ eluiert werden können.

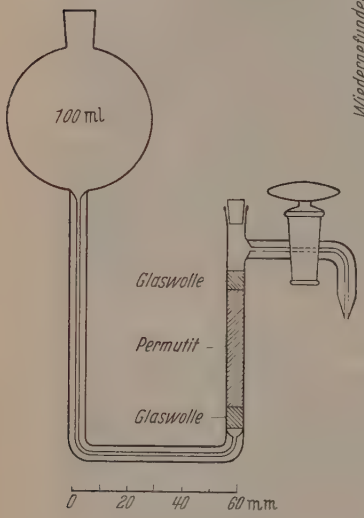

Abb. 1. Ionenaustauschsäule

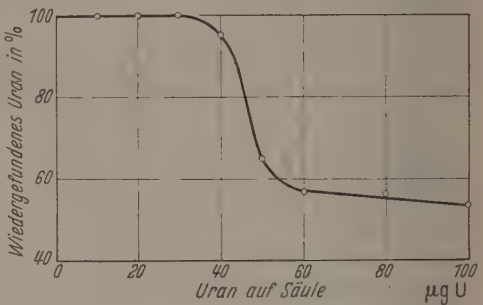

Abb. 2. Durchbruchskapazität der Acetataustauschersäule

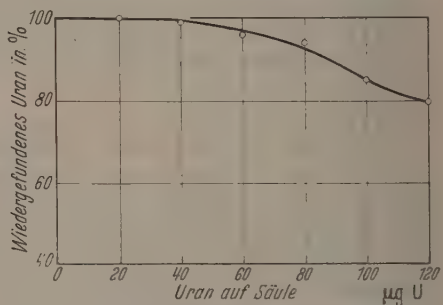

Abb. 3. Durchbruchskapazität der Sulfataustauschersäule

Untersuchung der Trennwirkung

Lösungen, die wechselnde Mengen Uran und wechselnde Mengen an Fremdmetallen enthielten, wurden zunächst ohne vorherige Ionentauschoperation polarographiert, und zwar polarographierte man einmal das zu untersuchende Ion allein in 0,01 n Salpetersäure, das andere Mal dasselbe Ion nach Zusatz von 0,2 μg U/ml. Wie man aus Tab. 1 erkennt, ergeben sich bei Anwesenheit vieler Ionen bedeutend zu hohe Uranwerte.

Tab. 2 enthält die Ergebnisse gleichartiger Versuche, aber nach einer einmaligen Acetatsäulenoperation entsprechend der Vorschrift von Hecht. Man sieht, daß eine gute Trennung von den kationisch vorliegenden Metallen zu erreichen ist, nicht aber von den Metallanionen wie Chromat, Vanadat, Molybdat und Wolframat.

Befriedigende Trennung von den meisten Metallen ist dagegen durch Ionenaustausch aus schwefelsaurer Lösung nach Reduktion mit SO_2 zu

erreichen. Es genügt im allgemeinen einmalige Sulfatsäulenoperation mit nachfolgendem Abrauchen der Schwefelsäure aus dem Eluat (Tab. 3). Wird die Sulfatentfernung durch eine Acetatsäule vorgenommen, ist die

Tabelle 1. *Polarographie des Urans in Gegenwart von Fremdionen*

Ion	zugesetzt als	einges. Menge des Ions in µg/ml bei Abwesenheit von Uran	Verhalten beim Halbstufenpotential der Uranwelle	einges. Menge Ion in µg/ml unter Zusatz von je 0,2 µg U/ml	gefunden Uran in Prozenten des einges. Urans
A. Kationen					
Cu^{2+}	NO_3	0,2	0	0,2	112
Cr^{3+}	NO_3	0,2	kleine Stufe	0,2	115
Fe^{3+}	NO_3	0,2	0	0,2	nicht auf-wertbar
Ni^{2+}	NO_3	0,2	kleine Stufe	0,2	103
Ni^{2+}	NO_3	2	kleine Stufe	4	144
Ni^{2+}	NO_3	10	große Stufe	20	292
Sn^{4+}	Cl	0,2	0	0,2	107
Sn^{4+}	Cl	—	—	20	109
Ti^{4+}	SO_4	0,2	0	0,2	155
Zr^{4+}	SO_4	0,2	0 oder kleine Stufe	0,2	109
Zr^{4+}	SO_4	20,0	kleine Stufe	20	500
B. Anionen					
F^-	Na-Verb.	0,2	0	1,0	104
SO_4^{2-}	Na-Verb.	0,2	0	20	103
				500	104
				1000	128
AsO_4^{3-}	Na-Verb.	0,2	0	0,2	153
VO_4^{3-}	Na-Verb.	0,2	Stufe bei −0,5 V	0,2	150
CrO_4^{2-}	Na-Verb.	0,2	0	0,2	158
WO_4^{2-}	Na-Verb.	0,2	große Stufe	0,2	500
MoO_4^{2-}	Na-Verb.	0,2	2 kleinere Stufen	0,2	110
				2,0	185

Reinigung, wie aus den Werten der Tab. 4 zu ersehen ist, noch besser. Die Störungen durch größere Mengen an Wolframaten, Molybdaten und an Zirkonium lassen sich aber auch auf diesem Wege nicht beseitigen. Man muß diese Stoffe nach besonderen Verfahren abtrennen.

Trennung von Wolframat

Folgende zwei Verfahren erwiesen sich als brauchbar.

Ausfällen von Wolframsäure. Durch Eindampfen der Lösung mit Salzsäure vor der Ionentauschoperation kann man den Hauptteil des Wolframs als Wolframsäure ausfällen. Die Löslichkeit der Wolframsäure ist jedoch so groß, daß nach Sulfat- und Acetatsäulenoperation noch immer

Tabelle 2. *Trennwirkung der Acetatsäule*
Polarographische Bestimmung nach einmaliger Acetatsäulenoperation

Lösung Uran: Fremdion		Gefunden Uran in Prozenten des eingesetzten Urans	Fehler in Prozenten
Kationen			
1 : 250	Cu	108	+ 8
1 : 500	Cu	96	− 4
1 : 125	Ni	116	+16
1 : 250	Ni	135	+35
1 : 125	Fe	106	+ 6
1 : 250	Fe	97	− 3
1 : 1000	Fe	105	+ 5
1 : 250	Cr	96	− 4
1 : 500	Cr	107	+ 7
1 : 250	Ti	25 (Hydrolyse)	−75
Anionen			
1 : 250	AsO_4	121	+21
1 : 250	CrO_4	Maximum	−
1 : 125	VO_4	150	+50
1 : 250	VO_4	unauswertbar	−
1 : 125	WO_4	sehr große Stufe, Maximum	−
1 : 125	MoO_4	unauswertbar	−
1 : 1000	SO_4	104	+ 4
1 : 25000	SO_4	109	+ 9
1 : 50000	SO_4	130	+30

Störungen der polarographischen Uranbestimmung auftreten. Enthält die Lösung aber Kieselsäure (vom Aufschluß der Erze) oder gibt man Natriumsilicat zu und dampft mit Salzsäure ein, so reißt die ausfallende Kieselsäure die Wolframsäure mit und man erhält, wie folgende Werte zeigen, nach der doppelten Säulenoperation befriedigende Ergebnisse bei der polarographischen Uranbestimmung:

Verhältnis Uran: Wolframat	Mengen Uran in Prozenten des eingesetzten Gehaltes	Fehler in Prozenten
1 : 500	106	+ 6
1 : 1000	120	+ 20

Selektives Eluieren des Ionenaustauschers. Das beim Sorptionsvorgang vom Sulfataustauscher neben dem Uran gebundene Wolframat läßt sich mit 5%iger, carbonatfreier NH_4OH-Lösung selektiv eluieren. Das Uran bleibt als Ammoniumdiuranat am Ionenaustauscher fixiert. Nach vollständiger Entfernung des Wolframs wird anschließend das Uran wie üblich mit 1 n Salzsäure eluiert, das Eluat wird noch einem Acetataustausch unterworfen. Versuche mit reinen Uranstandardlösungen lassen erkennen, daß bei diesen Operationen keine Uranverluste eintreten; die

Tabelle 3. *Uranbestimmung nach einmaliger Sulfatsäulenoperation*

Lösung Uran: Fremdion	Gefunden Uran in Prozenten des eingesetzten Urans	Fehler in Prozenten
1 : 4000 PO_4	97	− 3
1 : 500 F	109	+ 9
1 : 500 AsO_4	104	+ 4
1 : 500 CrO_4	102	+ 2
1 : 125 VO_4	98	− 2
1 : 500 VO_4	108	+ 8
1 : 10 WO_4	126	+26
1 : 125 WO_4	unauswertbar	—
1 : 10 MoO_4	118	+18
1 : 30 MoO_4	unauswertbar	—
1 : 250 BO_3	84	−16
1 : 100 Zr	unauswertbar	—
1 : 100 Sn	98	− 2
1 : 100 Fe	97	− 3
1 : 1000 Fe	106	+ 6
1 : 100 Ni	107	+ 7
1 : 5000 Ca	105	+ 5
1 : 100 Th	106	+ 6
1 : 250 Th	unauswertbar	—
1 : 250 Ce	95	− 5
1 : 150 Seltene Erden*	109	+ 9
1 : 3000 Mn	101	+ 1

* Analyse des Gemisches der Seltenen Erden (Mischmetall)

Ce	La + Dy	Fe	Mg	Si	C
60%	35%	3,5%	0,35%	0,25%	0,1%

Tabelle 4. *Uranbestimmung nach je einer Sulfat- und Acetatsäulenoperation*

Lösung Uran: Fremdion	Gefunden Uran in Prozenten des eingesetzten Urans	Fehler in Prozenten
1 : 10 F^-	104	+ 4
1 : 100 F^-	100	0
1 : 400 F^-	96	− 4
1 : 500 AsO_4	99	− 1
1 : 1000 AsO_4	108	+ 8
1 : 350 CrO_4	100,8	+ 0,8
1 : 350 CrO_4	100,8	+ 0,8
1 : 125 VO_4	103	+ 3
1 : 170 VO_4	111	+ 11
1 : 40 WO_4	116	+ 16
1 : 80 WO_4	116	+ 16
1 : 160 WO_4	127	+ 27
1 : 1000 WO_4	285	+185
1 : 2 MoO_4	113	+ 13
1 : 30 MoO_4	unauswertbar	—
1 : 100 Zr	unauswertbar	—
1 : 100 Sn	96	− 4
1 : 100 Ni	106	+ 6

eingeführte Uranmenge ist immer wiedergefunden worden. Auch die mit Wolframat versetzte Uranlösung ergiebt nach der beschriebenen Behandlung richtige Uranwerte:

Uran: Wolframat	Gefunden Uran in Prozenten des eingesetzten Urans	Fehler in Prozenten
1 : 40	107	+ 7

(Durchschnitt aus 3 Versuchen)

Trennung von Molybdat

Die Löslichkeit der Molybdänsäure ist bedeutend größer als die der Wolframsäure, so daß auch gemeinsames Abscheiden mit SiO_2 nicht zum Ziele führt. Dagegen kann Molybdän durch Eindampfen der Lösung nach Zusatz von Zinnsalz und etwas Salpetersäure entfernt werden. Das ausfallende wasserhaltige Zinndioxyd reißt das gesamte Molybdän, aber nur geringe Mengen Uran mit. Man erhält nach anschließender Ionentauschoperation etwas zu geringe, aber noch befriedigende Uranwerte.

Verhältnis Uran: Molybdat	Gefundenes Uran in Prozenten der eingesetzten Menge	Fehler in Prozenten
1 : 100	103	+ 3
1 : 100	95	— 5
1 : 200	93	— 7

Abtrennung von Zirkonium

Die untersuchten Trennungsmethoden, nämlich Fällen des Zirkoniums vor dem Ionentausch als Phosphat aus 20%iger schwefelsaurer Lösung, als Hydroxyd oder mittels Kupferron befriedigten nicht, so daß Uran in Gesteinen mit einem größeren Zr-Gehalt mittels der polarographischen Methode nicht zu bestimmen ist.

Analyse einer zusammengesetzten Lösung

Nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren wurde der Urangehalt einer Testlösung bestimmt, deren Zusammensetzung der eines uranhaltigen Gesteines (Cordierit-Granit) mit 0,002% Uran entsprach. Die Lösung enthielt je Milliliter: 0,2 µg Uran, 2 µg V_2O_5, 2 µg Fluor, 1 µg MoO_4, 1 µg Cr_2O_3, 10 µg WO_4, 200 µg Fe_2O_3, 200 µg FeO, 1,6 mg Al_2O_3, 5,0 mg SiO_2.

Es wurden folgende Werte erhalten:

Versuch Nr.	Gefundene Menge Uran in Prozenten der eingesetzten Menge	Fehler in Prozenten
1	120	+ 20
2	106	+ 6
3	112	+ 12
4	100	0
5	104	+ 4
Mittel	108,4	+ 8,4

Der festgestellte mittlere Fehler von + 8% ist durchaus erträglich.

Analyse von Gesteinsproben und uranhaltigen Rohphosphaten

Der Aufschluß von Gesteinen für die Uranbestimmung kann nach den üblichen Methoden durch Schmelzen mit Soda oder bei sehr kieselsäurereichen Gesteinen durch Abrauchen mit Flußsäure geschehen. Aus dem Sodaaufschluß wird durch Abdampfen mit Salzsäure (bei einem Gehalt der Erze an Wolfram oder Molybdän setzt man etwas Salpetersäure und Zinn(II)-chlorid zu) die Kieselsäure abgeschieden und Chlorid- und Nitrationen werden durch Abrauchen mit Schwefelsäure vertrieben. Nach entsprechendem Verdünnen und Zusetzen von gesättigter SO_2-Lösung ist die Lösung für die nachfolgende Ionenaustauschoperation fertig. Nach Flußsäureaufschluß raucht man bei Anwesenheit von Molybdän und Wolfram kurz mit Schwefelsäure ab, verdünnt und setzt SO_2-Lösung zu.

Bei der Analyse von uranhaltigen sauren Gesteinen genügt zum Aufschluß sehr oft auch ein halbstündiges Erhitzen der feingepulverten Probe mit konz. Schwefelsäure, um praktisch alles Uran zu lösen. Anschließend wird mit Wasser verdünnt und von den ungelösten Rückständen, die kein Uran enthalten (da die Uranverbindungen meist an den Korngrenzen der kieselsäurereichen Kristallite abgelagert sind), abfiltriert. Ein Zusatz von gepulvertem Braunstein erleichtert die Auflösung des Urans.

Im einzelnen verfährt man wie folgt: Einwaagen entsprechend einem Urangehalt von 40 μg werden mit der Hälfte des Gewichtes an Braunstein vermischt und mit 20%iger Schwefelsäure zu Brei verrührt. Nach 15 min Erhitzen wird abgekühlt, mit Wasser verdünnt und vom Ungelösten abfiltriert.

Das Filtrat wird mit Soda oder Natronlauge auf etwa p_H 1,5 gebracht, mit 10 ml gesätt. SO_2-Lösung versetzt und mit einer Geschwindigkeit von 10—12 Tropfen je Minute durch ein Sulfatharzbett durchgeschickt. Die Säule wird mit Wasser sulfatfrei gewaschen und mit 50 ml 0,8 n Salzsäure eluiert. Ein aliquoter Teil des Eluats (mit einem Gehalt von 2—4 μg Uran) wird zur Trockne eingedampft, die Schwefelsäure bei möglichst niedriger Temperatur abgeraucht, der Rückstand in 2 ml 0,8 n Salzsäure aufgenommen, erneut am Wasserbad zur Trockne eingedampft, schließlich in 10 ml 0,01 n Salpetersäure gelöst und polarographiert.

Bei stärker verunreinigten Lösungen wird das Eluat der Sulfatsäule zur Trockne eingedampft, in 100 ml Acetatpuffer aufgenommen (4,2 g Natriumacetat und 1 ml Eisessig in 1 l Wasser) und durch eine Acetatsäule tropfen lassen, diese mit 25 ml Acetatpuffer und 25 ml Wasser gewaschen und mit 50 ml 0,8 n Salzsäure eluiert und das Eluat wie oben (ohne SO_3-Abrauchen) weiterbehandelt.

Enthalten die untersuchenden Gesteine oder Erze Molybdän oder Wolfram in solchen Mengen, daß diese störend wirken würden, so verdampft man nach Zusatz von etwas Natriumsilicat, Salpetersäure und Zinn(II)-chlorid mit Salzsäure mehrmals am Wasserbad zur Trockne, nimmt in Salzsäure auf, filtriert, und überführt die Chloride und Nitrate dann durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfate. Nach dem Verdünnen wird die Lösung wie oben weiterbehandelt.

Rohphosphate können ähnlich behandelt werden wie saure Gesteine.

Man löst etwa 0,1 g feingemahlene Phosphatprobe unter Zusatz von ungefähr 0,1 g Mangandioxyd zur Oxydation des Urans zu Uran(VI) in 1—2 ml konz.

Schwefelsäure unter Erwärmen, gibt dann rasch in 50 ml Wasser, filtriert gegebenenfalls von etwas Kieselsäure ab, setzt 10 ml gesättigte SO_2-Lösung zu und bringt mit etwas Natronlauge auf p_H 1,5. Dann reinigt man die Lösung durch Ionenaustausch und polarographiert.

Der hohe Gehalt an P_2O_5, an Fluor und Calcium stört, wie die folgenden Zahlen zeigen, die Uranbestimmung nicht.

Analysierte Testlösung Verhältnis Uran: Fremdionen	Gefundene Menge in Prozenten der eingesetzten Menge	Fehler in Prozenten
1 U : 250 P_2O_5	98	— 2
1 U : 1000 P_2O_5	104	+ 4
1 U : 4000 P_2O_5	97	— 3
1 U : 100 F	106	+ 6
1 U : 500 F	98	— 2
1 U : 4000 P_2O_5 : 5000 Ca	68	— 32 $CaSO_4$ abfiltriert
1 U : 4000 P_2O_5 : 1000 Ca	108	+ 8 $CaSO_4$ in Lösung gehalten
1 U : 4000 P_2O_5 : 5000 Ca	112	+ 12 $CaSO_4$ in Lösung gehalten
1 U : 400 P_2O_5 : 5000 Ca 200 Fe^{III} : 400 F	104	+ 4 $CaSO_4$ in Lösung gehalten

Bei Durchführung der Sulfatsäulenoperation muß die Lösung so verdünnt gehalten werden, daß alles Calciumsulfat in Lösung bleibt. Ausfallendes Calciumsulfat vermag Uran mitzureißen, wodurch sich zu niedrige Werte ergeben.

Zusammenfassung

Die Bestimmung geringer Mengen Uran in Gesteinen geschieht vorteilhaft durch polarographische Bestimmung unter Ausnützung der katalytischen Nitratwelle nach vorheriger Abtrennung der störenden Begleitmetalle. Die von Hecht angegebene Reinigungsmethode durch Ionenaustausch aus Acetatlösungen versagt in Gegenwart von Phosphaten, Molybdaten und Wolframaten. Es wird eine modifizierte Methode angegeben, nach der eine Ionenaustauschoperation aus Schwefelsäure vor der Acetatsäulenoperation vorgeschaltet ist. Reduktion mit gesättigter wäßriger SO_2-Lösung vor dem Sulfataustausch ermöglicht die Trennung auch von Vanadat, Eisen(III) und Chromationen. Die in die Lösung gelangten, die Polarographie störenden SO_4-Ionen werden durch nachfolgendes Abrauchen oder durch eine Acetatsäulenoperation entfernt. Die Brauchbarkeit der angegebenen Methode wird in einer Reihe von Testanalysen untersucht und spezielle Verfahren zur Abtrennung von Molybdat und Wolframat werden angegeben. Es gelingt die Bestimmung von Mengen ab 0,1 μg Uran in Gegenwart von bis zu tausendfachen Mengen anderer Metalle mit Genauigkeiten von $\pm 10\%$.

Literatur

[1] Fisher, S., u. R. Kunin: Proc. Internat. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 8, p. 291 (1951). — [2] Hecht, F., J. Korkisch, R. Patzak u. R. Thiard: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1283; vgl. diese Z. **155**, 56 (1957). — [3] Kolthoff, I. M., W. E. Harris u. G. Matsuyama: J. Amer. chem. Soc. **66**, 1782 (1944); vgl. diese Z. **129**, 287 (1949). — [4] Kolthoff, I. M., u. G. Lohn: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **14**, 412 (1942). — [5] Korkisch, J., A. Farag u. F. Hecht: diese Z. **161**, 92 (1958). — [6] Korkisch, J., A. Thiard u. F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1422; vgl. diese Z. **155**, 57 (1957). — [7] Rodden, C. J.: Analytical Chemistry of the Manhattan Project. McGraw-Hill Book Co. New York 1950.

Dr. Ing. G. Jangg, Wien VI (Österreich), Getreidemarkt 9

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Literatur. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.* Achte Auflage. *System-Nr. 42. Zirkonium.* XXXVII, 448 Seiten mit 57 Figuren. Preis kart. 261,— DM, Ganzl. 266,— DM. — *System-Nr. 43. Hafnium. Ergänzungsband.* II, 23 Seiten mit 1 Figur. Preis kart. 17, DM, Ganzl. 22, - DM. — *System-Nr. 45. Germanium. Ergänzungsband.* XLIV, 576 Seiten mit 290 Figuren. Preis kart. 332,— DM, Ganzl. 337,— DM. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstraße 1958.

Der Zirkoniumband umfaßt in der üblichen Reihenfolge das Vorkommen, die Gewinnungsmethoden, sowie die Eigenschaften des Elementes, seiner Legierungen und Verbindungen. Auf die Behandlung der quantitativen analytischen Bestimmungsmethoden des Zirkoniums wird unter Hinweis auf den entsprechenden Band in Fresenius-Jander, Handbuch der analytischen Chemie, verzichtet. Die qualitativen analytischen Nachweisreaktionen sind in dem Kapitel „Allgemeine Reaktionen der Zirkoniumsalze" ausführlich mitberücksichtigt.

Der Hauptband „Hafnium" ist im Jahre 1941 erschienen. Der vorliegende kleine Ergänzungsband umfaßt die bis Ende 1949 veröffentlichten Forschungsergebnisse. Mit dem Ergänzungsband ist die Behandlung der Untergruppe 4b des periodischen Systems abgeschlossen, die die Elemente Ti, Zr, Hf und Th umfaßt (Literatur-Schlußtermin Ende 1949).

Der im Jahre 1931 erschienene Band „Germanium" hatte den bescheidenen Umfang von 62 Seiten. Wenn nun für den Ergänzungsband fast der 10fache Umfang beansprucht wird, so zeigt das anschaulich, wie sehr die Bedeutung des Germaniums in den letzten Jahrzehnten zugenommen hat. Das Schwergewicht liegt dabei auf den physikalischen Eigenschaften des Elementes (Halbleiter). Die Physik des Germaniums ist deshalb mit ganz besonderer Sorgfalt auf 414 Seiten dargestellt (auf die in besonderen Abschnitten behandelten elektrischen und lichtelektrischen Eigenschaften entfallen allein 326 Seiten). Der große Wert dieser Abschnitte liegt darin, daß die zum Teil sehr schwer zugängliche Literatur mit einer sonst kaum zu erreichenden Vollständigkeit ausgewertet worden ist, sowie darin, daß die komplizierte Materie in einer auch dem Nichtspezialisten verständlichen Art dargestellt wird. Zum Unterschied von anderen Bänden des Handbuches ist die Germaniumliteratur bis Ende 1953 vollständig, bis 1955 teilweise verarbeitet. Für den

analytischen Chemiker ist von Interesse, daß auch die analytische Chemie des Germaniums ausführlich berücksichtigt ist (16 Seiten).

Den Bänden Zirkonium und Germanium sind erstmalig deutsch-englische Inhaltsverzeichnisse beigegeben. A. KURTENACKER

GMELINS *Handbuch der anorganischen Chemie.* Sonderband: *Systematik der Sachverhalte.* XIV, 116 Seiten. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/ Bergstraße 1957. Preis kart. 72,— DM.

Die vorliegende Klassifikation, die zunächst für den inneren Gebrauch des Gmelin-Institutes gedacht war, enthält in deutscher und englischer Sprache etwa 2000 Begriffe zur Aufbereitung und Ordnung der in GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie bearbeiteten Literatur. Das Sachverhaltsverzeichnis erleichtert das Auffinden der gewünschten Stellen im Handbuch. Der Hauptwert für den praktisch und besonders für den literarisch arbeitenden Chemiker liegt aber wohl darin, daß die vielen Begriffe eindeutig und scharf umrissen werden. Der deutsche Benutzer wird auch viel Nutzen daraus ziehen können, daß für jeden Begriff die deutschen und englischen Bezeichnungen einander gegenübergestellt sind.

A. KURTENACKER

G. JANDER und H. SPANDAU, *Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie.* 5. Auflage, berichtigter Neudruck. XII, 563 Seiten mit 169 Abbildungen. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958. Preis 24,— DM.

Durch den vorliegenden Neudruck ist das viel benutzte Lehrbuch von JANDER und SPANDAU[1] wieder zugänglich geworden.

[1] Vgl. diese Z. **138**, 426 (1953). A. KURTENACKER

H. BILTZ, W. KLEMM, W. FISCHER, *Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie.* 50., neubearbeitete Auflage. X. 213 Seiten mit 26 Abbildungen und 1 Tafel. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1958. Preis br. 14,80 DM.

In die neue, die 50. Auflage[1] der „Einführung" ist ein kurzer Abschnitt über das Zentrifugieren neu eingefügt worden. Andere Abschnitte, z. B. die über die Phosphorsäuren, das Massenwirkungsgesetz, die Elektroaffinität haben mehr oder weniger weitgehende Umänderungen erfahren. Auch sonst sind an vielen Stellen Verbesserungen angebracht worden; die Lesbarkeit der klein gedruckten Abschnitte hat durch Vergrößerung der Zeilenabstände gewonnen. In seiner Gesamtanlage ist das Werk unverändert geblieben. Zu Änderungen in dieser Hinsicht liegt auch kein Anlaß vor. Fünfzig Auflagen zeigen ja am besten, wie gut das Werk gelungen ist. Es hat vielen Generationen von Studierenden die ersten Schritte in die Chemie erleichtert und wird diese Aufgabe auch weiterhin erfüllen.

[1] Besprechung früherer Auflagen vgl. diese Z. **141**, 198 (1954); **156**, 132 (1957).

A. KURTENACKER

Uran. A. R. STRIGANOV, F. F. GAVRILOV und S. P. EFREMOV[1] berichten über eine spektralanalytische Methode, das *Isotopenverhältnis in angereichertem Uran* zu bestimmen. Die Uranlinie 4244,374 Å eignet sich für diese Analyse, da sie empfindlich genug ist und eine Isotopenverschiebung zwischen den beiden Komponenten ^{235}U und ^{238}U von 0,246 Å aufweist. Die Verff. finden, daß das Intensitätsverhältnis der beiden Isotopenlinien dem Konzentrationsverhältnis entspricht, wobei die Konzentrationen der Isotope ^{235}U und ^{238}U auf die Summe der beiden Isotopen bezogen ist. Das bedeutet, daß ohne Standardproben gearbeitet werden kann, wenn auf Grund einer exakten Plattenkalibrierung und nach Durchführung einer Untergrund- und Störlinienkorrektur das tatsächliche Intensitätsverhältnis der beiden Linien ermittelt worden ist. Es gilt dann: $I_{235}/I_{238} = C_{235}\,(100 - C_{235})$. Berücksichtigt werden muß allerdings zur Isotopenanalyse noch das Vorhandensein

des Isotops 234, dessen Konzentration massenspektroskopisch bestimmt werden muß. Einflüsse durch dritte Partner treten nicht auf. Zur Analyse verwenden die Verff. einen Dreiprismen-Glasspektrographen mit einer Kamerabrennweite von 1300 mm, dessen Dispersion bei 4200 Å ungefähr 2 Å/mm beträgt. Die in salpetersaurer Lösung vorliegenden Proben werden auf die planen Enden der beiden Graphitelektroden (5 mm ⌀, Kanten abgerundet) aufgetropft. Die so präparierten Elektroden werden 10 min im Trockenschrank getrocknet und kommen anschließend noch 10 min bei einer Temperatur von 150—200° C in einen Muffelofen. Zur Anregung dient ein Wechselstrombogen von 5 Amp. bei einem Elektrodenabstand von 2,5 mm. Nach dieser Methode können Anreicherungen von 2% bis über 90% analysiert werden. Die Reproduzierbarkeit der Methode ist sehr gut, da die Termwerte der beiden Linien naturgemäß sehr nahe beieinander liegen und die Proben homogen sind.

[1] Kernenergie **1**, 112—118 (1958). F. Rosendahl

Als Indicatoren für die cerimetrische Uran(IV)-bestimmung lassen sich nach Untersuchungen von V. Panduranga Rao und G. Gopala Rao[1] in 0,5—8 μ schwefel- oder perchlorsauren Lösungen folgende Triphenylmethanfarbstoffe verwenden: *Erioglaucin A*, *Eriogrün B* und *Xylencyanol FF*. Diese Indicatoren sind zwar in salpetersauren Lösungen nicht anwendbar, sind aber doch den sonst üblichen Redoxindicatoren (Diphenylbenzidin, N-Phenylanthranilsäure, Ferroin) wegen der weitgehenden Unempfindlichkeit gegenüber p_H-Schwankungen vorzuziehen. — Man versetzt die Uran(IV)-Probelösung mit 0,5 ml einer 0,1%igen wäßrigen Indicatorlösung, verdünnt und titriert unter Rühren mit Cer(IV)-sulfatlösung.

[1] Talanta (London) **1**, 355—358 (1958). Andhra Univ., Waltair (Indien).
Klaus Brodersen

Ein Verteilungsverfahren zur *Abtrennung von mehr als 99,8% Uran(VI) aus Lösungen von gebrauchten Kernreaktorbrennstoffen* mit einer einzigen Ausschüttelung beschreiben W. J. Maeck, G. L. Booman, M. C. Elliott und J. E. Rein[1]. Es beruht auf der Extraktion von Tetrapropylammonium-uranyltrinitrat mit Methylisobutylketon aus einer „acid-deficient" Aluminiumnitratlösung. Die Versuche werden in kleinen Reagensgläsern (15 × 125 mm) mit Polyäthylenstopfen durchgeführt. Die Urantestlösungen werden durch Lösen von gereinigtem schwarzem Oxyd U_3O_8 in einem geringen Überschuß von Salpetersäure erhalten. Die *Aluminiumnitrat-Aussalzlösung* bereitet man folgendermaßen: 1050 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ (etwa 3 Mol) werden in 900 ml Wasser unter Erwärmen gelöst, sodann setzt man 67,5 ml konz. (14,8 n) Ammoniak ($\approx$ 1 Mol) zu und rührt einige Minuten, bis der Hydroxydniederschlag wieder gelöst ist. Nach dem Abkühlen unter 50° C werden 10 ml 10%ige Tetrapropylammoniumhydroxydlösung zugefügt und die partiell hydrolysierte Aluminiumlösung mit Wasser auf 1 l aufgefüllt. — *Arbeitsweise.* Man pipettiert 0,500 ml der hochaktiven Uranlösung zu 4,0 ml obiger Aluminiumlösung mit 0,1% Tetrapropylammoniumnitrat (TPAN) und schüttelt nach der Zugabe von 2 ml Methylisobutylketon 3 min. Zentrifugieren erleichtert die Phasentrennung. In einem aliquoten Teil der organischen Phase wird dann Uran mit einer geeigneten Methode bestimmt. — Vergleichende Untersuchungen mit Äther, Äthylacetat und Tributylphosphat (TBP) ergeben entweder geringere Extraktionsgrade des Urans oder im Falle des TBP stark erhöhte Extraktion der Spaltprodukte (*Cer-141*, *-144*, *Ruthenium-103*, *-106* u. a.). Der Einfluß der Aluminiumnitrat- und TPAN-Konzentration im Methylisobutylketon-System wird eingehend studiert. Günstige Bedingungen sind 2,8 m Al-nitrat mit 0,1% TPAN. In gleicher Weise wird das Verteilungsverhalten der Spaltprodukte in technischem Material und in Modellösungen mit

geeigneten radioaktiven Isotopen bei Molverhältnissen 10 : 1, 1 : 1 und 0,1 : 1 Teil Uran genau geprüft. — Die Ergebnisse mit 49 Kationen und 30 Anionen sind in Tabellen zusammengefaßt. Das γ-Energiespektrum der organischen Phase nach der Ausschüttelung ergibt, daß von den γ-aktiven Spaltprodukten nur Cer und Ruthenium extrahiert werden, während die Extrahierbarkeit von *Zirkonium-95* und *Niob-95* gering ist. Daneben wird noch *Technetium-99*, ein β-Strahler, mitextrahiert. Aus einfachen γ-Aktivitätsmessungen ergibt sich, daß durchschnittlich 0,73% der Spaltprodukte das Uran in die organische Phase begleiten. Der Extraktionsgrad des Urans ist von den untersuchten Kationen unabhängig; lediglich Wolframat und auch Hexacyanoferrat(II) vermindern die prozentuale Verteilung des Urans. Das beschriebene Verfahren besitzt im Vergleich zu bekannten Extraktionsmethoden für Uran bei einem Extraktionsgrad von 99,8% und mehr eine höhere Selektivität für Uran und erlaubt eine bessere Trennung von verschiedenen Elementen. Es scheint als Vorstufe für die Uranbestimmung universell geeignet zu sein. Wie erste Messungen weiter zeigen, lassen sich 1—100 mg U durch direkte Photometrie der organischen Phasen ohne weitere Vorbehandlung bestimmen. Spuren Uran sollten sich in ähnlicher Weise durch Zugabe von Dibenzoylmethan in Pyridin zur organischen Phase photometrieren lassen. — Die Arbeit enthält 30 Literaturzitate.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1902—1907 (1958). Phillips Petroleum Co., Idaho Falls, (USA). E. Bankmann

Die Analyse von Uran-Spaltproduktgemischen, die 2 Jahre gealtert worden sind, führen F. Aoki, S. Yajima und T. Kurosawa[1], mit Hilfe der *γ-Scintillations-Spektroskopie* aus. Die Isotope Ce-Pr-144, Ru-Rh-106 und Cs-Ba^m-137 wurden identifiziert. Nach Auftrennung des Gemisches in mehrere Fraktionen mit einem Kationenaustauscher konnten auch die Isotope Zr-Nb-95 erfaßt werden.

[1] Jap. Analyst **7**, 695—699 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Gov. Chem., Ind. Res. Inst. Tokyo und Jap. At. Energ. Res. Inst. Klaus Brodersen

Die Bestimmung von U, Th und ^{40}K nebeneinander führen G. Poulaert und S. Zmysłowska[1] durch γ-Strahlen-Spektrometrie aus. Die Aufnahme des γ-Spektrums geschieht auf photoelektrischem Wege unter Anwendung der üblichen Vorsichtsmaßnahmen (möglichst weitgehende Abschirmung der umgebenden Strahlung durch Bleiplatten). Die Messung der 3 Elemente erfolgt mit 200 g feingepulverter Substanz bei 3 verschiedenen Energiestufen. Aus der Aufnahme der Linien mit 0,24 und 0,18 MeV erhält man das Verhältnis Th : U, bei 1,45 MeV wird ^{40}K gemessen. Man erhält dann 3 Gleichungen mit 3 Unbekannten, aus denen sich die Konzentration der einzelnen Elemente berechnen läßt. 10^{-5} g Uran und Thorium in 1 g Substanz können mit einem Fehler von 10% und 10^{-1} g Kalium mit einem Fehler von 20% erfaßt werden. Das Verfahren wird für die Bestimmung dieser Elemente in *Boden-* und *Gesteinsproben* empfohlen.

[1] Roczn. Nauk Roln., Ser. A, **78**, 539—558 (1958) [Polnisch]. (Mit franz. Zus.fass.) Univ. Libre, Brüssel (Belgien) und Roln. Prac. Izotop., Polska Akad. Nauk, Warschau (Polen). G. Denk

J. K. Brody, J. P. Faris und R. F. Buchanan[1] beschreiben eine Methode zur *Bestimmung der Verunreinigungen in Uran und Plutonium*. Mit Hilfe des Ionenaustauschers Dowex-1 werden in salzsaurer Lösung die Verunreinigungen angereichert, die Eluate werden im Funken zwischen Kupferelektroden angeregt und die Spektren photographiert. Die Methode hat gegenüber der bekannten „Trägerdestillation" den Vorteil, daß jedes Elektrodenpaar nur je 4 μg Plutonium und Americium enthält. Im Falle des Urans eignet sich das Verfahren nicht zur Bestimmung von Silicium, Eisen, Molybdän, Kobalt, Gallium und Zinn. Gegenüber

der „Trägerdestillation" lassen sich aber Seltene Erden gut bestimmen. Es sind Ergebnisse von einigen Proben für beide Methoden zusammengestellt. — *Arbeitsweise. a) Uran.* 1 g Uranmetall wird in einem 250 ml-Polyäthylenbecher in 15 ml 12 n Salzsäure und einigen Tropfen konz. Salpetersäure gelöst. Als Ionenaustauschsäule dient ein Polyäthylenrohr (10 mm innerer ∅, 200 mm lang; aufgesetzter Trichter, Verjüngung am unteren Ende), das zur Hälfte mit Dowex-1-Harz (gereinigte Form von Bio-Rad Laboratories, Berkely, Calif.; 200—400 mesh) gefüllt wird. Die Säule wird mit konz. Salzsäure vorgespült und dann die Probe aufgegeben. Die Verunreinigungen werden mit zwei „scheinbaren Säulenvolumina" (Harzvolumen + Restleervolumen) 12 n und anschließend mit je einem Säulenvolumen 11,10, 9 usf. bis einschließlich 5 n Salzsäure eluiert. Der Eluent mit dem größten Teil der Verunreinigungen (vor dem Durchbruch des Urans) wird unter Infrarotlampen auf 1 ml eingeengt. Nachdem das Uran mit 1 n Salzsäure herausgespült worden ist, folgt eine Elution mit dem 4fachen Säulenvolumen von 0,1 n und 0,05 n Salzsäure sowie Wasser zur späteren Bestimmung von Zink und Cadmium. Die gesammelten Volumina werden auf einige Zehntel eines Milliliters eingeengt. Aliquote Teile von 0,1 ml werden für die weitere Untersuchung im Kupferfunken[2] verwendet. — *b) Plutonium.* Es werden 0,2 g Probe in 15 ml 12 n Salzsäure und 1 ml Salpetersäure gelöst. Im übrigen wird wie oben beschrieben verfahren. In der Austauschersäule beginnt das Plutonium bereits mit 6 n Salzsäure durchzubrechen. — Die Vorbereitung der Elektroden wird ebenfalls beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1909—1912 (1958). Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA). — [2] Fred, M., N. H. Nachtrieb u. F. S. Tomkins: J. opt. Soc. America **37**, 279 (1947). D. Jentzsch

Über die Bedeutung von Mikro- und Ultramikromethoden bei der Isolierung von Plutonium berichtet M. Cefola[1]. Zur Isolierung und zum Studium der chemischen Eigenschaften sowie der Halbwertszeit der ersten Mikrogramme Plutonium, aus etwa 5 kg Uranylnitrat als PuF_4 gewonnen (im Jahre 1942), wurden mit Erfolg einfache Mikrogeräte herangezogen, wie sie von A. A. Benedetti-Pichler und M. Cefola[2] sowie P. L. Kirk u. Mitarb.[3] entwickelt wurden. Aus dem allgemein gehaltenen Artikel sei hervorgehoben, daß z. B. mit einer verbesserten einfachen Salvioni-Waage von Cunningham und Werner[4] mit etwa 4 μg Pu-239 die Halbwertszeit mit 24300 $\pm$ 370 Jahren bestimmt und die ersten Mikromengen $Pu(JO_3)_4$ gewogen wurden. Außerdem wurden mit der Mikrogrammtechnik auch die ersten Löslichkeitsuntersuchungen einiger Plutoniumverbindungen durchgeführt, wobei in Quarzcapillaren die zu untersuchende Fällung in Kontakt mit dem gewünschten Lösungsmittel gebracht wurde, nach etwa 1 Tag die feste Phase abzentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit mit einer Mikropipette von weniger als 1 μl Fassungsvermögen abgezogen und auf ein Platinplättchen übergeführt, wo getrocknet, geglüht und die Aktivitätsmessung durchgeführt wurde.

[1] Microchemic. J. **2**, 205—217 (1958). Fordham University, New York 58, N.Y. — [2] Benedetti-Pichler, A. A., u. M. Cefola: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **14**, 813 (1942); **15**, 227 (1943). — [3] Kirk, P. L., R. Craig, J. E. Gullberg u. R. Q. Boyer: Analyt. Chemistry **19**, 427 (1947). — [4] Cunningham, B. B., u. L. B. Werner: J. Amer. chem. Soc. **75**, 1521 (1949). H. Malissa

Mikromengen Gallium im Bereich 50—1000 μg bestimmt R. H. A. Crawley[1] komplexometrisch unter Verwendung von 8-Hydroxychinolin als Fluorescenzindicator. — *Ausführung.* Man dampft die Galliumlösung, die man beispielsweise durch Extraktion mit Äther aus Sulfat-Chloridlösung[2] und Rückextraktion mit Wasser erhalten hat, wegen der Flüchtigkeit des Galliumchlorids $GaCl_3$ höchstens

auf 5 ml ein, fügt 5 ml 4%ige Kaliumhydrogenphthalatpufferlösung und wenn nötig 10%ige Kalilauge zu, bis der p_H-Wert zwischen 2,5 und 3,5 liegt. Nach dem Zusatz von 1 ml 20%iger Hydroxylammoniumchlorid- und 1 ml 0.05%iger Oxinlösung in 0,5%iger Essigsäure (bei weniger als 50 μg Ga nur 2 Tr. Oxinlösung) titriert man langsam mit 0,001 m ÄDTA-Lösung im Dunkeln unter Verwendung einer UV-Lampe (Hanovia Fluorescenzlampe) bis zum Verschwinden der Fluorescenz. Der Endpunkt ist sehr scharf (≙0.1 ml 0.001 m ÄDTA-Lösung) und wird am besten durch Vergleich mit einer austitrierten Lösung erkannt. Eine sehr schwache Restfluorescenz bleibt bestehen und wird als Blindwert berücksichtigt. 1 ml 0,001 m ÄDTA ≙ 69,7 μg Gallium. Chloroform und Alkohol stören.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 540—541 (1958). B.T.H. Res. Lab., Rugby (Großbritannien). — [2] Milner, G. W. C., A. J. Wood u. J. L. Woodhead: Analyst **79**, 272 (1954); vgl. diese Z. **144**, 359 (1955). E. Bankmann

Kleine Mengen Indium (1—100 μg) lassen sich mit guter Genauigkeit durch Extraktion des Indium-5,7-Dibrom-8-hydroxychinolinchelates bei p_H 3,5—4,5 mit Chloroform und Photometrieren des Extraktes bei 415 mμ neben zahlreichen anderen Stoffen nach einer von J. E. Johnson, M. C. Lavine und A. J. Rosenberg[1] angegebenen Vorschrift bestimmen. Das Beersche Gesetz ist im angegebenen Bereich erfüllt; die Standardabweichung beträgt ±0.12 μg In. Die Blindwerte sind niedrig. Neutralsalze sowie Komplexbildner verlangsamen die Reaktion; Zinn(II), Antimon(III), Eisen(III), Aluminium und Kupfer(II) stören, während Arsen(III), Arsen(V), Blei, Zink und Cer bis zu Mengen von 400 μg ohne Einfluß sind. — *Arbeitsvorschrift.* Man pipettiert einen aliquoten Teil der Probenlösung in ein graduiertes 15 ml-Zentrifugenglas mit Schliffstopfen, fügt 2,5 ml 0,2 m Kaliumhydrogenphthalatlösung zu, stellt den p_H-Wert mit Hilfe eines p_H-Meters auf einen Wert zwischen 3,5 und 4,5 ein und verdünnt mit Wasser auf 10 ml. Dann setzt man genau 5 ml einer Lösung von mehrfach umkristallisiertem (abs. Äthanol) 5,7 Dibrom-8-hydroxychinolin in Chloroform (0,1 g 100 ml) hinzu und schüttelt das verschlossene Gefäß während 5 min mehrfach kräftig um. Nach kurzem Zentrifugieren überführt man einen Teil der Chloroformphase in eine 1 cm-Küvette und mißt die Extinktion bei 415 mμ gegen reines Chloroform. Die zugehörige Konzentration erhält man aus der in gleicher Weise aufgestellten Eichgeraden oder rechnerisch aus der Eichfunktion ($E - E_B$) = $\alpha \cdot \gamma_{In}$ (E_B Blindwert, α Eichfaktor, γ_{In} Indiumgehalt in μg). Bei dem von den Verff. benutzten Photometer hat die Eichfunktion die Form $E - 0{,}010 = 0{,}154\ \gamma_{In}$.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2055—2056 (1958). Inst. Technol. Lexington, Mass. (USA). H. Hartkamp

Titan läßt sich nach K. L. Cheng[1] mit Kupferron in Gegenwart von ÄDTA in schwach saurem Medium *zusammen mit Uran, Zinn und Beryllium* ausfällen. Unter diesen Bedingungen bildet Kupferron außerdem *Komplexe* mit *Aluminium, Eisen, Hafnium, Zirkonium, Niob, Tantal* und den *Seltenen Erden*, wenn sie in größeren Mengen vorhanden sind. Die Komplexe mit Ti, U^{IV} und U^{VI}, Fe^{III}, V^{V} und Ce^{IV} sind gelb, alle anderen farblos. Sie sind mit Isobutylmethylketon und anderen Ketonen extrahierbar und zeigen im nahen UV starke Absorption. Durch die kombinierte Anwendung von Maskierungsmittel und Lösungsmittelextraktion ist diese photometrische Methode relativ einfach, empfindlich und hochselektiv. Das Beersche Gesetz ist in einem weiten Bereich (0,5—500 μg Ti/10 ml Keton) bei 350, 400 und 425 mμ erfüllt. Die Auswahl der Wellenlänge wird durch die geforderte Empfindlichkeit bestimmt. Der günstigste p_H-Bereich liegt zwischen 5,5 und 5,7.

Unterhalb davon stört Vanadium(V), oberhalb nimmt die Extinktion der Titanverbindung schnell ab. Die erforderliche Menge ÄDTA hängt von der Menge der störenden Kationen ab; ein zu großer Überschuß des Maskierungsmittels hemmt die Reaktion des Titans mit dem Kupferron. Zuviel Kupferron bedingt andererseits Störungen besonders durch Eisen und andere Metalle. 50–75 mg Kupferron auf 25 ml Lösungsmittel sind optimal. Gemessen wird gegen einen gleichzeitigen Blindansatz. Nach der Zugabe der Reagenslösung soll die Mischung wenigstens 5 min stehen. Die Extinktion verändert sich mit der Zeit, jedoch zeigen Probe und Blindlösung dieselbe Zeitabhängigkeit. 2–300 μg Ti je ml 4-Methyl-2-pentanon sind spektrophotometrisch bestimmbar. — *Arbeitsweise.* Die Eichkurve wird mit entsprechenden Anteilen der Standardlösung (10 μg Ti/ml) aufgestellt. Nach der Zugabe von 1 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung verdünnt man auf etwa 50 ml und versetzt mit 1 ml Pufferlösung (1 Mol Natriumacetat und 0,8 Mol Essigsäure zu 1 l gelöst; der p_H-Wert wird auf 5,5 gebracht). Danach wird die frisch bereitete Lösung von 60 mg Kupferron langsam zugefügt, vermischt und 5 min stehen gelassen. Nach der Extraktion mit 25 ml 4-Methyl-2-pentanon (1 min Schütteldauer) wird bei 350, 400 oder 425 mμ gemessen. Die Eichkurve wird täglich neu aufgestellt. In gleicher Weise ist der Einfluß von 30 Kationen (Tabelle) auf die Titanbestimmung untersucht. Die Methode ist weitgehend selektiv. Geringe Mengen Uran und Cer können unberücksichtigt bleiben. Die Methode wird zur Titanbestimmung in sehr verschiedenen Materialien wie *Gußeisen, Stahl, Ton und Nickellegierungen* mit sehr gutem Erfolg herangezogen (Standardabweichung etwa 1%). Bezüglich weiterer Einzelheiten sei auf die ausführlichen Vorschriften des Originals verwiesen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1941–1945 (1958). Metals Div., Kelsey-Hayes Co., New Hartford, N. Y. (USA). E. Bankmann

Um das Isotopenverhältnis ^{14}N:^{15}N im gasförmigen Stickstoff oder in Stickoxyden zu bestimmen, setzen H. P. Broida und M. W. Chapman[1] das Gas in einem Gefäß von 20 ml Inhalt unter einem Druck von 1,5 mm Hg einer Hochfrequenzentladung von 125 Watt und einer Frequenz von 150, besser aber 2450 Mega-Hertz aus und ermitteln aus der Intensität der Spektrallinien auf photoelektrischem Wege den Gehalt an den beiden Isotopen. Die Fehler betragen je nach dem Mischungsverhältnis und der Zahl der Einzelmessungen 0,1–3%. Die Analyse kann in 10 min ausgeführt werden, eine exaktere Messung in 1 Std. Sie ist auch im strömenden Gas möglich. — Mit Stickstoff und Stickoxyden werden Eichkurven aufgestellt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2049–2055 (1958). Nat. Bureau of Standards, Washington (USA). G. Denk

Die spektralphotometrische Bestimmung kleiner Mengen von Nitrationen, Nitriten neben Nitraten und von Nitriten und Nitraten als Summe gelingt mit Hilfe eines von F. L. Fisher, E. R. Ibert und H. F. Beckman[1] ausgearbeiteten modifizierten Brucinverfahrens. Die Verff. gehen dabei von der Beobachtung aus, daß bei der Reaktion von Nitritionen mit Brucin die maximale Intensität der Orangefarbe (Messung bei λ = 410 mμ) schon bei Schwefelsäuregehalten von weniger als 25% erreicht wird und sich mit wachsendem Schwefelsäuregehalt nicht ändert; demgegenüber beginnen Nitrationen erst bei einem Gehalt von 33% Schwefelsäure mit Brucin zu reagieren, und zur vollen Farbentwicklung müssen 50% Schwefelsäure vorhanden sein. In beiden Fällen werden zu niedrige Werte gemessen, wenn man die Probenlösung zuerst im erforderlichen Maße schwefelsauer macht und erst dann das Brucinreagens hinzufügt. Unter den Bedingungen der nachstehenden Arbeitsvorschriften gilt für die Nitrit- und die Nitratbestimmung das Beersche Gesetz im

Bereich von 0—1 μg N/ml als Nitrit- bzw. Nitratstickstoff, entsprechend Gesamtmengen von 0—15 μg Stickstoff. Der Bestimmungsfehler ist mit $\pm 2\%$ angegeben. Die Brauchbarkeit des Verfahrens ist mit *Analysen von Wässern und Bodenauszügen* belegt. — *Arbeitsvorschriften. Gesamtstickstoff (Nitrat + Nitrit).* Man verwendet Proben mit höchstens 15 μg Stickstoff. Zur Bestimmung verdünnt man mit Wasser zu 15 ml, vermischt mit 1 ml 2%iger Brucinlösung (in Wasser oder 0,05 n Salzsäure) und versetzt unter ständiger Durchmischung mit 5 ml konz. Schwefelsäure (die Temperatur darf nicht über 70° C steigen). Nach 3 min gibt man weitere 10 ml Schwefelsäure hinzu. *Zur Bestimmung von Nitritstickstoff* verdünnt man zu 25 ml und vermischt nach Zusatz von 1 ml Brucinlösung sorgfältig mit 5 ml konz. Schwefelsäure. *Zur Bestimmung von Nitratstickstoff* versetzt man die nitritfreie Probe unmittelbar mit 1 ml Brucinlösung und vermischt anschließend mit 15 ml konz. Schwefelsäure. In allen Fällen läßt man im Dunkeln auf 30° C abkühlen und photometriert. — Bei der Analyse von Bodenauszügen treten keine Störungen auf.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1972–1974 (1958). Agricult. and Mechan. College of Texas, College Station, Tex. (USA). H. Hartkamp

Die colorimetrische Bestimmung von Phosphat als Molybdänblau kann nach E. S. Dellamonica, E. W. Bingham und Ch. A. Zittle[1] durch Trichloressigsäure empfindlich gestört werden, wenn gleichzeitig geringe Mengen *Silicat*, wie sie z. B. durch Natronlauge aus Glasgefäßen gelöst werden, vorhanden sind. Die Erscheinung ist bei der *Phosphatbestimmung im Casein* beobachtet worden, welches mit Trichloressigsäure ausgefällt worden ist. Die Farbreaktion zwischen Molybdat, Silicat und dem Reduktionsmittel [Eisen(II)-sulfat, Aminonaphtholsulfonsäure] wird durch Trichloressigsäure auch in stark schwefelsaurer Lösung um etwa den vierfachen Betrag empfindlicher, wodurch zu große Phosphatmengen vorgetäuscht werden. Einen ähnlichen, aber viel schwächeren Effekt zeigt auch die Essigsäure. — In verdünnt schwefelsauren Lösungen, die bei der Silicatbestimmung als Molybdänblau verwendet werden, wird diese Farbausbeute nur geringfügig gesteigert. Die Farbintensität ist unter diesen Bedingungen unabhängig von der Konzentration an Schwefelsäure und Molybdat. Die Phosphatbestimmung selbst wird durch Trichloressigsäure nicht beeinflußt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1986—1988 (1958). Dept. Agricult., Philadelphia, Pa. (USA). G. Denk

Chlorid. Durch vergleichende Versuche fanden A. G. Loscalzo und A. A. Benedetti-Pichler[1], daß die sehr alte, bereits 1819 vorgeschlagene maßanalytische Bestimmungsmethode von Chlor nach de Saint Venant[2] der Titration nach Mohr etwa gleichwertig ist. Bei diesem Verfahren dient Calciumhydroxydlösung als Medium. Man titriert mit Silbernitratlösung. Wenn das gesamte Chlorid ausgefällt ist, entsteht rehbraunes Ag_2O. Saure Lösungen müssen bei der Titration nach Mohr durch $NaHCO_3$ neutralisiert werden, worunter die Genauigkeit leidet.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2018—2019 (1958). City College, New York und Queens College, Flushing (USA). — [2] C. R. Acad. Sci. **23**, 522 (1846). G. Denk

Um Perchlorate in Mischungen zu bestimmen, reduzieren E. Kurz, G. Kober und M. Berl[1] durch *Schmelzen mit Natriumnitrit* und titrieren das gebildete Chlorid mit Silbernitrat entweder potentiometrisch (0,2% Fehler) oder nach Volhard gegen Eisenalaun (1% Fehler). Chloride oder andere Chlorverbindungen, die dabei ebenfalls in Chloride übergehen, müssen gesondert bestimmt werden. Das Verhältnis Perchlorat : Nitrit soll zwischen 1:7 und 1:10 liegen. Mit den

Reagentien wird ein Blindwert ermittelt. — *Ausführung.* Man wägt 1 g trockenes $NaNO_2$ ab, bedeckt mit einem Teil davon den Boden eines Nickeltiegels, bringt die Probe mit 0,10—0,15 g Perchlorat so darauf, daß Boden und Wände des Tiegels nicht davon berührt werden und überschichtet mit dem Rest des Nitrits. Dann erhitzt man 1,5 Std auf 500° ± 20° C und löst nach dem Erkalten mit 40—50 ml heißem Wasser. Bei der potentiometrischen Titration in neutraler Lösung stört das überschüssige Nitrit nicht. Man titriert mit einer 0,1 n $AgNO_3$-Lösung und einer Ag/AgCl-Elektrode gegen die Kalomelvergleichselektrode unter kräftigem Rühren. Bei der Titration mit Indicator säuert man die Lösung mit 10 ml 6 n Salpetersäure an, gibt gesättigte $KMnO_4$-Lösung hinzu, bis die Lösung einige Minuten schwach rosa bleibt, fügt 25 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung, 3 ml Nitrobenzol und 1 ml kalt gesättigte, salpetersaure Eisenammoniumalaunlösung hinzu und titriert mit 0,1 n Kaliumrhodanidlösung zurück. — Bei einer weiteren Variante versetzt man die Lösung mit 2 ml Eisenalaunlösung, 20 ml 0,1 n Silbernitratlösung und 10 ml 6 n Salpetersäure und zerstört die salpetrige Säure durch Kochen. Nach dem Abkühlen filtriert man, wäscht mit 2%iger Salpetersäure und titriert mit KSCN-Lösung.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1983—1986 (1958). Milit. Ind. and Sci. Dept., Ministry of Defence, Tel-Aviv (Israel). G. Denk

Zum qualitativen Nachweis von Perrhenat benutzt N. Ghosh[1] die intensive Violettfärbung, die es mit 0,05%iger Diphenylcarbazidlösung in konz. Salzsäure und einem organischen Lösungsmittel (2:3) wie Äthylacetat (oder Äthanol) bildet (Absorptionsmaxima bei 548 und 440 mμ). Die Färbung entwickelt sich innerhalb 30 min und bleibt weitere 20 min ziemlich stabil. Durch Verdünnen mit Wasser verschwindet die Farbe. Sie ist auch extrahierbar, doch verblaßt sie wesentlich schneller als im salzsauren Medium. 4 μg Re/ml sind noch gut nachweisbar. Angaben über Störungen fehlen.

[1] Sci. and Cult. **23**, 657 (1958). Univ. Calcutta (Indien). E. Bankmann

Kleine Kobaltmengen bestimmen L. G. Bartha und S. Görög[1] über den Nitritgehalt der Komplexverbindung $KPb[Co(NO_2)_6]$, wobei das Nitrit mit einem Überschuß von Fe^{II}-Salz reduziert wird und anschließend entweder die restliche Fe^{II}-Menge mit Kaliumpermanganat oder die bereits gebildete Fe^{III}-Menge jodometrisch erfaßt wird. Der maximale Fehler bei Mengen von 1—3 mg liegt bei ±1%, bei geringeren Mengen bei etwa ±5%, während bei Mengen unter 40 μg Kobalt der Fehler beträchtlich wächst. — *Arbeitsweise.* 5 ml einer neutralen Kobaltlösung (0,3—3 μg Co), versetzt man mit Kaliumsulfat, so daß das Verhältnis $SO_4^{2-} : Co^{2+} = 1 : 4$ beträgt, gibt 0,3 ml 96%ige Essigsäure, 1 ml Bleiacetatlösung [180 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$/l) und 1 ml Kaliumnitritlösung (1000 g/l) dazu, läßt 1 Std stehen und zentrifugiert 20 min mit 3000 U/min. Der Niederschlag wird 3 mal mit je 3 ml gesättigter Kaliumsulfatlösung gewaschen und dabei jedesmal 10 min zentrifugiert. Den Niederschlag bringt man mit 90 ml Wasser in einen 250 ml-Kolben, fügt 10 ml 30%ige Natronlauge hinzu und kocht 10 min. Zur siedenden Lösung werden 10 ml Eisen(II)-sulfatlösung (135 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ + 30 ml konz. Schwefelsäure im Liter) gegeben. Nach 3—6 min fügt man vorsichtig 40 ml 30%ige Schwefelsäure dazu. Sobald der Niederschlag völlig gelöst ist, kühlt man ab und titriert das überschüssige Fe^{II} mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung. 1 ml Permanganatlösung zeigt 0,1593 mg Co an. — Für kleine Mengen (30—300 μg) Kobalt wird im Original noch eine geringfügig abgeänderte Arbeitsweise angegeben.

[1] Talanta (London) **1**, 310—313 (1958). Szeged (Ungarn). H. Malissa

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Für die polarographische Bestimmung von Kohlenmonoxyd in Gasen empfiehlt K. Linhart[1] die Umsetzung mit Jodpentoxyd in der Wärme zu freiem Jod, das in Kalilauge absorbiert und in der alkalischen Lösung mit Ozon[2] zu Jodat oxydiert wird. Das Jodat wird dann polarographisch bestimmt. Das Temperaturoptimum für die Umsetzung von CO mit Jodpentoxyd liegt bei 110° C. Wasserstoff reagiert ebenfalls mit J_2O_5 und wirkt daher störend. — *Durchführung.* Etwa 200—225 ml des zu untersuchenden Gases läßt man bei 110° C im Schläpfer-Hoffmannschen Apparat mit J_2O_5 reagieren; nach dem Durchströmen der Gasprobe spült man den Apparat mit dem 3fachen Volumen Luft. Das während der Reaktion freigewordene Jod nimmt man in 10 ml 1 n KOH-Lösung auf und oxydiert in der Lösung durch 5 min langes Durchleiten von Ozon[2] zu Jodat. Nach Zufügen von 0,5 ml 0,5%iger Gelatinelösung verdünnt man mit Wasser auf 25 ml, überführt in das polarographische Gefäß nach Novák[3], leitet 1—2 min lang Stickstoff durch die Lösung und mißt schließlich die polarographische Welle der Reduktionsreaktion $JO_3^- \rightarrow J^-$. Gleichzeitig führt man unter gleichen Bedingungen eine Kontrollbestimmung von CO in einer Gasprobe von bekannter Zusammensetzung aus. — Berechnung: $\%\ CO = 44{,}12 \cdot a \cdot c \cdot e/b \cdot d$. Darin bedeuten a die Stufenhöhe der unbekannten untersuchten Gasprobe (in Millimetern), b die Stufenhöhe der Standardprobe (in Millimetern), c die Konzentration der Standardlösung (in Grammen J/1000 ml), d das Volumen der untersuchten Gasprobe (auf Normalbedingungen umgerechnet) und e das Volumen der Lösung vor dem Polarographieren. — Bei ausreichender Menge der Gasprobe können CO-Gehalte bis zu $10^{-5}\ \%$ erfaßt werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 187—192 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Kohlenforsch., Ostrava-Radvanice (ČSR). — [2] Godfrey, P. R. G., H. E. Parker and F. W. Quackenbush: Analyt. Chemistry **23**, 1850 (1951); vgl. diese Z. **136**, 431 (1952). — [3] Novák, J. V. A.: Chem. Listy **47**, 1903 (1953); vgl. diese Z. **141**, 438 (1954). M. Hřivnáč

Die polarographische Methode zur Bestimmung von Sauerstoff, die K. Linhart und J. Žagmen[1] beschreiben, beruht auf der in saurem Medium verlaufenden Reaktion zwischen Cr^{2+}-Ionen und O_2: $4\,Cr^{2+} + O_2 + 4\,H^+ \rightarrow 4\,Cr^{3+} + 2\,H_2O$. Man registriert die Abnahme von Cr^{2+}-Ionen, die dem Gehalt des reagierenden Sauerstoffs in der untersuchten Gasprobe äquivalent ist. — *Ausführung.* Die Analyse führt man in einer zweckmäßig konstruierten Apparatur, deren Schema in der Originalarbeit angeführt ist, durch. In einen Trägergasstrom (N_2 oder CO_2; Strömungsgeschwindigkeit etwa 1 ml/sec), der durch Absorption in $CrCl_2$-Lösung (mit HCl angesäuert und mit wenig Zinkamalgam vermischt) vollkommen von O_2-Spuren befreit sein muß, leitet man die zu untersuchende Gasprobe (100 ml) aus einer Gasbürette ein und überführt das ganze Gasgemisch dann in ein polarographisches Gefäß[2], das eine gemessene Menge $CrCl_2$-Lösung enthält. — Jede Bestimmung erfordert 3 polarographische Messungen, und zwar die Feststellung der Stufenhöhe (a mm) der bloßen $CrCl_2$-Lösung (Trägergasstrom eingestellt), dann der Stufenhöhe (b mm) nach dem Durchströmen der zu untersuchenden Gasprobe und schließlich der Stufenhöhe (c mm) einer gleichgroßen Menge $CrCl_2$-Lösung nach dem Durchströmen einer Standardgasprobe (z. B. 5 ml Luft). Aus diesen Angaben berechnet man den O_2-Gehalt der untersuchten Gasprobe aus dem Ausdruck $\%\ O_2 = (a - b) \cdot V_{st} \cdot O_{st}/[(b - c) \cdot V_x]$. Darin bedeuten V_{st} das Volumen der Standardgasprobe (in Millilitern), V_x das Volumen der untersuchten Gasprobe (in Millilitern) und O_{st} den Sauerstoffgehalt in der Standardprobe (in Volumenprozenten). —

In der beschriebenen Weise kann der Sauerstoff im weiten Konzentrationsbereich mit guter Genauigkeit und Reproduzierbarkeit bestimmt werden. Die Methode eignet sich auch zur O_2-Ermittlung in sauren Gasen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 183—186 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Kohlenforsch., Ostrava-Radvanice (ČSR). — [2] Novák, J. V. A.: Chem. Listy **49**, 1476 (1955); vgl. diese Z. **156**, 40 (1957 M. Hřivnáč

Wasseruntersuchung. *Zur Sulfatbestimmung in Wässern* empfiehlt M. Effenberger[1] ein indirektes komplexometrisches Verfahren, das auf der Fällung als Bariumsulfat und komplexometrischer Rücktitration des Bariumüberschusses unter Verwendung von Calcein[2] (Fluoresceinkomplexon[3]) als Fluorescenzindicator beruht. Der Gehalt an Calcium, der in Rechnung zu setzen ist, wird in einer besonderen Probe durch direkte Titration mit ÄDTA-Lösung und ebenfalls mit Calcein als Indicator ermittelt. Die störende Wirkung von Fe, Cu und Zn wird durch Zugabe von KCN, bei Al durch Zugabe von Triäthanolamin beseitigt. Die Größe des Überschusses von $BaCl_2$ beeinflußt weder die Schärfe der Indicatoranzeige im Äquivalenzpunkt noch die Richtigkeit der Titrationsergebnisse. Die wahrscheinliche mittlere Abweichung der Resultate beträgt $+0{,}82\%$ relativ. — *Ausführung. Ca-Bestimmung.* Man versetzt 100 ml der zu untersuchenden Wasserprobe mit 5 ml 1 m KOH-Lösung und etwa 0,07 g Calcein-KCl-Mischung (1:100), fügt, wenn notwendig, ausreichende Mengen von KCN oder Triäthanolamin hinzu und titriert mit 0,02 m ÄDTA-Lösung zum Äquivalenzpunkt. — *Zur Sulfatbestimmung* versetzt man weitere 100 ml der Wasserprobe mit der bei der Alkalitätsbestimmung festgestellten Menge 0,1 n Salzsäure, gibt noch einen Überschuß von 5 ml 0,1 n Salzsäure zu, erhitzt zum Kochen und läßt eine genau gemessene, überschüssige Menge 0,005 m (oder bei größerem Sulfatgehalt 0,02 m) $BaCl_2$-Lösung zufließen. Man kocht weitere 2 min, läßt dann etwa 20 min auf dem Wasserbad stehen und filtriert. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit 20 ml heißem Wasser gut ausgewaschen. Nach der Abkühlung werden zum Filtrat 5 ml 1 m KOH-Lösung (gegebenenfalls auch KCN und Triäthanolamin) und Indicator (siehe früher) zugegeben und unmittelbar mit 0,02 m ÄDTA-Lösung titriert. — 1 ml 0,02 m $BaCl_2$-Lösung entspricht 1,92 mg SO_4^{2-}. Der Farbumschlag des Indicators von grüner Fluorescenz nach Gelborange ist bei Tageslicht viel schärfer zu erkennen als bei künstlicher Beleuchtung. — Die beschriebene Methode ist auch zur Sulfatbestimmung in anderen Materialien geeignet.

[1] Chem. Listy **52**, 1501—1505 (1958) [Tschechisch]. Chem.-Technol. Hochsch., Prag (ČSR); Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 682 (1959) — [2] Diehl, H., and J. L. Ellingboe: Analyt. Chemistry **28**, 882 (1956); vgl. diese Z. **155**, 129 (1957). — [3] Körbl, J., u. F. Vydra: Chem. Listy **51**, 1457 (1957); vgl. diese Z. **161**, 200 (1958). M. Hřivnáč

Zur spektrochemischen Spurenbestimmung in schwerem Wasser benutzt E. Nauta[1] eine modifizierte „Kupferfunken-Methode", bei der die untere Kupferelektrode (6 mm ⌀), auf der 0,05 ml der zu untersuchenden Lösung aufgetropft und eingedampft sind, während des Abfunkens rotiert. Dadurch wird eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit und eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit erzielt. Die Gegenelektrode ist dachförmig, die Dachkante in Richtung der optischen Achse. Die benutzten Anregungsbedingungen sind: Gesteuerter Hochspannungsfunken, 15 kV, 5000 pF, ohne Selbstinduktion bei 3 mm Elektrodenabstand. Es wird nicht vorgefunkt und die Belichtungszeit beträgt 15 sec bei Benutzung eines Hilger-E 478-Spektrographen und einer Spaltbreite von 15 μ. Mit dieser Methode können folgende Nachweisempfindlichkeiten erzielt werden: 10^{-9} g/0,05 ml für die Elemente *Aluminium, Bor, Chrom, Magnesium* und *Mangan*, 10^{-8} g/0,05 ml für *Cadmium, Kobalt,*

Eisen, *Nickel* und *Zirkonium* und 10^{-7} g/0,05 ml für *Silicium* und *Zink*. Als Referenzelement werden 10^{-6} g/0,05 ml Molybdän zur Probenlösung gegeben. Steigen die Elementkonzentrationen über 10^{-6} g/0,05 ml an, so treten Beeinflussungen der Molybdänlinie auf, und es hat sich für diese Fälle als zweckmäßig erwiesen, die Elementlinien statt auf Molybdän auf ihren Untergrund zu beziehen. Bor und Silicium verringern die Intensität der übrigen Elemente, wenn sie in Konzentrationen über 10^{-5} g/0,05 ml vorliegen, so daß in diesen Ausnahmefällen eine Korrektur notwendig wird. Die Reproduzierbarkeit der Methode liegt zwischen 4 und 7% relativ.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 711—719 (1958). „Jožef Stefan"-Institut, Ljubljana (Jugoslawien). F. Rosendahl

Untersuchungsmethoden für Wasserstoffperoxyd und Fluorverbindungen. W. Kemula und A. Hulanicki[1] geben *eine spektralanalytische Methode zur Lithiumbestimmung in Fluorverbindungen* an. Die Proben werden in Perchlorsäure gelöst und nach Zugabe von Rubidium als Referenzelement, Kalium als spektrochemischem Puffer und Salzsäure in der Flamme angeregt. (Brenner des Zeiss-Flammenphotometers, Modell III). Mit einem Huet-Zweiprismen-Glasspektrographen wird das Spektrum auf Ilford Special-Long Range-Platten aufgenommen und die Lithiumlinie 6708 Å gegen die Rubidiumlinie 7948 Å ausgemessen. Gehalte im Bereich von $4 \cdot 10^{-4}$—$15 \cdot 10^{-4}$% können so mit einer Reproduzierbarkeit von etwa 6% relativ bestimmt werden. Kalium wird als Puffer im Überschuß zugesetzt, da die kleinen aber schwankenden Kaliummengen, die in den Proben enthalten sind, die Intensität der Referenzlinie beeinflussen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 721—728 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. und Akad. Wiss. Warschau (Polen). F. Rosendahl

Mit derselben Apparatur, die auch von W. Kemula und A. Hulanicki[1] (siehe vorstehendes Referat) benutzt worden ist, bestimmen W. Kemula, W. Brachaczek, D. Dancewicz und A. Hulanicki[2] *Lithium*, *Natrium*, *Kalium und Calcium in Perhydrol*, wobei Monoammoniumphosphat als spektrochemischer Puffer sowohl den Proben als auch den Eichproben zugesetzt wird. Gemessen werden die Linien: Lithium 6708 Å, Natrium 5890 oder 5896 Å, Kalium 7665 oder 7699 Å und Calcium 4226 Å, deren Schwärzungen direkt ein Maß für die entsprechenden Konzentrationen sind. Die zu bestimmenden Gehalte liegen für die einzelnen Elemente in folgenden Größenordnungen: Li $6 \cdot 10^{-4}$%, Na $2 \cdot 10^{-2}$%, K 10^{-2}% und Ca $2 \cdot 10^{-2}$%. Die Reproduzierbarkeit wird mit ≤ 5% relativ angegeben. Da Natrium die Kaliumbestimmung stört, müssen die Kaliumwerte nach Kenntnis des Natriumgehaltes korrigiert werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 721 (1958) — [2] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 729—736 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). F. Rosendahl

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Cadmium in Hydrogenperoxyd (Perhydrol) und Fluorwasserstoffsäure benutzen W. Kemula, W. Brachaczek und A. Hulanicki[1] die Methode von B. E. Saltzman[2]. Das Verfahren beruht auf der Extraktion des Cadmiums mit einer Dithizonlösung in Chloroform, Messung der Absorption der Cadmiumdithizonatlösung bei 520 mμ (Maximum) und Ablesung der Menge an einer Eichkurve. Man kann 1—9 μg Cadmium mit einer mittleren Abweichung von ±0,20 μg erfassen. Störende Metalle (Cu, Pb, Fe usw.) werden durch Komplexbildner maskiert, so daß die Cd-Bestimmung noch neben der 4000fachen Menge von Fremdionen möglich ist. — *Bestimmung in Perhydrol.* In eine Pt-Abdampfschale wägt man etwa 25 g Probe ein, kühlt anfangs mit Eis, erwärmt, wenn

die stürmische Zersetzung des Hydrogenperoxyds aufgehört hat, auf dem Asbestnetz und engt dann auf ein Drittel oder die Hälfte des Anfangsvolumens ein. Man füllt in 25 ml-Meßkolben mit dest. Wasser zur Marke auf und pipettiert bei einem 0,00005% nicht übersteigenden Cd^{2+}-Gehalt 20 ml, bei höheren Konzentrationen weniger in einen Scheidetrichter, in dem die weitere Verarbeitung nach der Vorschrift von SALTZMAN[2] erfolgt mit der Abänderung, daß zum Ausschütteln nicht je 15 ml, sondern zum ersten Ausschütteln 10 ml 0,008%iger, zum zweiten Ausschütteln 7 ml 0,0016%iger Dithizonlösung in Chloroform verwendet werden. Auf Reinheit des Chloroforms ist besonders zu achten, man reinigt es zweckmäßig nach J. B. MULLIN und J.-P. RILEY[3]. Die Eichkurve ist im Bereich von 1—10 μg Cd eine Gerade. — *Bestimmung in Flußsäure.* Man wägt 25 g Probe in eine Pt-Abdampfschale und engt auf dem Asbestnetz auf 1 ml ein. Nach Versetzen mit 1,0 ml 72%iger Perchlorsäure setzt man das Eindampfen bis zur Entwicklung weißer Dämpfe fort. Den Rückstand nimmt man mit dest. Wasser auf und spült in einen 25 ml-Meßkolben. Für die Menge des aliquoten Anteils (im allgemeinen 20 ml) gilt die oben erwähnte Richtlinie. Da die Lösung sehr stark sauer sein kann, setzt man ihr im Scheidetrichter einige Tropfen 0,1%ige Thymolblaulösung und Natronlauge bis zum Umschlag nach Gelb zu. Anschließend verfährt man, wie für die Analyse des Perhydrols angegeben ist. Auf gleiche Weise läßt sich Cadmium in Ammoniumfluorid ermitteln, nur ist zur Zersetzung eine etwas höhere Temperatur erforderlich.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 923 931 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) — [2] Analyt. Chemistry **25**, 493 (1953); vgl. diese Z. **143**, 225 (1954). — [3] Analyst **80**, 316 (1955); vgl. diese Z. **149**, 140 (1956). H. FREYTAG

Über die colorimetrische Bestimmung von Bor in Wasserstoffperoxyd berichten W. KEMULA, S. BRZOZOWSKI und A. JANOWSKI[1]. Zur Bestimmung werden zwei Verfahren empfohlen. Während beim ersten Curcumin, in Form eines alkoholischen Extraktes, als Reagens herangezogen wird, wird beim zweiten Verfahren Bor fluorimetrisch mittels Benzoin bestimmt. Beide Methoden gestatten die Bestimmung von Borkonzentrationen von 10^{-4}%, mit einem Fehler von $\pm$ 6%. Blei und Aluminium stören bei 500fachem Überschuß nicht, während PO_4^{3-} bei 200fachem und Fe^{3+} bei 70fachem Überschuß größere Fehler verursachen. — *Arbeitsweise. 1. Bestimmung mit Curcumin.* Man fügt in einer eisgekühlten Platinschale zu einer Menge Wasserstoffperoxydlösung, die 1—4 μg Bor enthält, 0,1 n Natronlauge bis zum Umschlag von Methylrot und noch 5 ml im Überschuß. Nach Abklingen der ersten heftigen Zersetzung gibt man 2 ml einer 2%igen Lösung von Glycerin in Methanol zu. Man dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand zunächst langsam und schließlich 1—2 min mit voller Flamme eines Méker-Brenners. Man kühlt mit Eis, versetzt mit 2 ml Curcuminlösung und fügt nach 5 min tropfenweise unter Eiskühlung 1 ml einer Lösung von 6 g Oxalsäure in 80 ml Wasser und 20 ml konz. Salzsäure hinzu. Nach Abklingen der heftigen Reaktion bringt man auf einem Wasserbad bei 60 $\pm$ 2° C zur Trockne und hält noch 5 min bei dieser Temperatur. Den Rückstand extrahiert man mit 70%igem Äthanol und füllt auf 25 ml auf, zentrifugiert und photometriert bei 550 mμ. — *2.* Die *fluorimetrische Methode* nach WHITE und Mitarb.[2] ermöglicht es, nach Angaben der Verff.[1], 0,2 μg Bor zu bestimmen. Visuell sind aber mindestens 10 μg Bor notwendig.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 905 911 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) — [2] WHITE, C. E., A. WEISSLER u. D. BUSKER: Analyt. Chemistry **19**, 802 (1947).
H. ZIMMER

W. Kemula und J. Kornacki[1] haben zur polarographischen Bestimmung von *0,002% Pb in 30—40%igem Perhydrol* und von 0,01% Pb *in Flußsäure und Ammoniumfluorid* gute polarographische Stufen in saurer Lösung (0,1 m an Salpetersäure und Ammoniumnitrat) in 10%igem Alkohol erhalten, in der Perhydrol, Flußsäure und Ammoniumfluorid durch Erhitzen zersetzt werden. 0,012% Sulfation, 0,02% Phosphation, 0,01% Silication, 0,04% Al, 0,01% Cu^{II} und 0,02% Fe^{II} sind ohne Einfluß. Die quantitative Bestimmung kann auf Eichkurven aufgebaut oder an Standardzugaben gebunden werden.

Zur polarographischen Bestimmung von Sulfaten in 30—40%igem Perhydrol verwenden W. Kemula und J. Kornacki[2] einen bekannten Bleinitratüberschuß zur Fällung als Bleisulfat und nehmen das Polarogramm des Pb-Überschusses in 50%igem Alkohol auf. Verglichen wird mit der Stufenhöhenminderung nach Zugabe einer bekannten Schwefelsäuremenge zur durch Erhitzen von Perhydrol befreiten Lösung. Ein Sulfatgehalt von 0,006% läßt sich nach dieser Methode mit einem Standardfehler von 14,7% bestimmen. 0,016% Silicat, 0,02% Phosphat, 0,0004% Chlorid, 0,01% Fe^{III} und 0,02% Al sind ohne Einfluß. Zulässig ist auch ein Bleigehalt von 0,002%.

Blei und Eisen lassen sich in Perhydrol, und ebenso Kupfer, Blei und Eisen in Flußsäure und in Ammoniumfluorid bei Gehalten von $5 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$% polarographisch bestimmen, wenn nach W. Kemula und S. Rubel[3] nach thermischer Zersetzung des Perhydrols und der Fluoroverbindungen in 0,1 n Kalilauge mit Triäthanolamin (0,01 m) polarographiert wird. Der Fehler für die Bestimmung von Pb und Fe in Perhydrol liegt bei 2,7 bzw. 4,1%, von Cu, Pb und Fe in Flußsäure und Ammoniumfluorid bei 1,94, 2,4 bzw. 3,9%. Al, Ca, Si und P sind ohne wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 825—830 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) — [2] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 831—835 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Warschau (Polen). — [3] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 837—844 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Warschau, Akad. Wiss. (Polen). K. Cruse

Für die photometrische Bestimmung von Spuren Phosphor und Silicium in Hydrogenperoxyd (Perhydrol) und von Kieselsäure in Ammoniumfluorid empfehlen W. Kemula und W. Wolfram[1] die Überführung in Molybdänblau. In schwach saurer gepufferter Lösung ergibt sich Phosphat allein, in stark saurer Lösung entspricht die Blaufärbung der Summe von Phosphat und Silicat. — *Analyse von Perhydrol.* Man verdünnt 50 ml der Probe in einer Platinschale mit 50 ml dest. Wasser und fügt 2 Tr. 0,1 n Natronlauge zu. Nach der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds bringt man zum leichten Sieden, engt auf etwa 70 ml ein und ergänzt das Volumen nach dem Auskühlen im 100 ml-Meßkolben mit dest. Wasser zur Marke. Von dieser Stammlösung verdünnt man zur *Phosphorbestimmung* 20 ml im 100 ml-Meßkolben auf etwa 50 ml, fügt 5 ml Reduktionslösung (1 g Methyl-p-aminophenolsulfat + 5 g Natriumsulfit und 150 g Natriumhydrogensulfit in 500 ml Wasser) und 10 ml Ammoniummolybdatlösung (50 g in 500 ml 10 n Schwefelsäure mit Wasser zu 1 l ergänzt) zu und beläßt 10 min im Dunkeln. Dann setzt man 20 ml 2,5 n Natriumacetatlösung zu, ergänzt mit Wasser zur Marke und mißt in einer 2 cm-Küvette bei 640 mμ. Zur Konstruktion der Eichkurve verwendet man 1—5 ml einer Lösung von 0,4393 g bei 110° C getrocknetem Kaliumdihydrogenphosphat in 300 ml dest. Wasser und 200 ml 1:35 verd. Schwefelsäure, die man nach Zusatz von einigen Tropfen 2%iger Kaliumpermanganatlösung im Litermeßkolben zur Marke verdünnt hat (1 ml = 0,1 mg P). — *Zur Siliciumbestimmung* dienen 5 ml der zur Phosphorbestimmung benutzten Stammlösung, die in einem 100 ml-Meßkolben mit dest. Wasser auf etwa 40 ml verdünnt und nach einander versetzt werden mit 10 ml

0,5 n Schwefelsäure und 10 ml Ammoniummolybdatlösung (50 g im Liter dest. Wasser, fallweise filtriert). Nach 20 min fügt man 10 ml 4,5 n Schwefelsäure und 5 ml der oben erwähnten Reduktionslösung zu. Nach weiteren 20 min folgen 20 ml Natriumacetatlösung (siehe oben), worauf man mit dest. Wasser zur Marke auffüllt. Die photometrische Messung erfolgt wie beim Phosphat. Zur Auswertung bedarf es zweier Eichkurven. Für die Bestimmung des auf Phosphor entfallenden Teiles der Blaufärbung verdünnt man 0,5—2,5 ml der Kaliumhydrogenphosphatlösung auf 100 ml und verfährt wie angegeben. Für die *Silicium*-Eichkurve geht man von einer Lösung aus, die man durch Verschmelzen von 0,2141 g SiO_2 mit 2 g Natriumcarbonat im Pt-Tiegel, Auflösen der Schmelze in siedendem Wasser und Verdünnen auf 1 l erhält (1 ml = 0,1 mg Si). Man verdünnt 25 ml dieser Stammlösung im Meßkolben auf 100 ml und hiervon 1—8 ml nochmals auf 100 ml, entsprechend 25—250 μg Si. Diese Lösungen behandelt man wie beschrieben. Der Siliciumgehalt ergibt sich, indem man an der Phosphoreichkurve den dem Phosphorgehalt entsprechenden Absorptionswert abliest und vom Summenabsorptionswert abzieht. Mit dem Differenzwert liest man aus der Silicium-Eichkurve den Siliciumgehalt ab. — *Analyse von Ammoniumfluorid.* Man löst 5,000 g der Probe in 100 ml dest. Wasser und pipettiert je 10 ml dieser Lösung in drei 100 ml-Meßkolben. In den zweiten und dritten Kolben gibt man außerdem 5 bzw. 10 ml der 1:20 verdünnten Silicat-Standardlösung. Die einzelnen Lösungen verdünnt man auf etwa 30 ml. In einen vierten 100 ml-Meßkolben gibt man 30 ml dest. Wasser. In alle vier Kolben kommen dann je 10 ml einer Lösung von 150 g Aluminiumchlorid-hexahydrat in 1 l, 10 ml 0,5 n Schwefelsäure und 10 ml der 5%igen Ammoniummolybdatlösung. Nach 20 min setzt man überall 10 ml 4,5 n Schwefelsäure und 5 ml Reduktionslösung zu. Nach weiteren 20 min versetzt man alle Lösungen mit 20 ml 2,5 n Natriumacetatlösung und füllt mit dest. Wasser zur Marke auf. Alle vier Lösungen photometriert man wie vorhin angegeben. In Anbetracht der linearen Abhängigkeit der Absorption von der Konzentration des Silicats errechnet man: Prozent Si $= 5 \cdot 10^{-3} \cdot (A_1 - A_4)/(A_2 - A_3)$ worin A_1 bis A_4 die Absorptionen der in den vier Meßkolben enthaltenen Lösungen bedeuten.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 897—904 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

H. Freytag

In einer weiteren Arbeit beschreiben W. Kemula, W. Brachaczek und J. Kornacki[1] die *nephelometrische Sulfatbestimmung in Perhydrol.* $6 \cdot 10^{-3}$ % SO_4^{2-} sind mit einem Fehler nicht über 20% bestimmbar. Die Probe wird zu einer Lösung von 0,1 m Salzsäure in 20%igem Äthanol gegeben und mit festem Bariumchlorid versetzt. Die Bestimmung erfolgt entweder mit Hilfe einer Eichkurve (nach vorheriger Zersetzung des H_2O_2) oder nach der Aufstockmethode, wobei die Zerstörung des H_2O_2 nicht unbedingt erforderlich ist. Fe^{3+}, Al^{3+}, Pb^{2+} und PO_4^{3-} in der Größenordnung von einigen 10^{-2} % beeinflussen die Trübung nicht. Der Zeitbedarf beträgt etwa 2 Std.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 939—948 (1958) [Polnisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.)

E. Bankmann

Zur Bestimmung von *Chloridionen* des Konzentrationsbereichs $2 \cdot 10^{-4}$ % *in 30%igem Perhydrol* titrieren W. Kemula und A. Janowski[1] 100 ml Probe ohne vorausgehende Zerstörung von H_2O_2 direkt mit 0,01 n Quecksilber(II)-nitrat und Diphenylcarbazid als Indicator. Der Bestimmungsfehler beträgt ± 4%. Ein Eisen(III)-gehalt derselben Konzentration wie Cl^- stört bereits, kann jedoch durch Zugabe von etwas Natriumfluorid maskiert werden.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 933—938 (1958) [Polnisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.)

E. Bankmann

Ein Verfahren zur Bestimmung von Platin in Wasserstoffperoxyd und Ammoniumfluorid beschreiben W. Kemula, W. Brachaczek und A. Hulanicki[1]. Platinkonzentrationen von etwa $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ % können durch eine Extraktionstitration mit einer 0,001%igen Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff bestimmt werden. Nach der Zersetzung des Hydrogenperoxydes erfolgt die Bestimmung in einer Salzsäurekonzentration von 1:4, während bei der Untersuchung von Ammoniumfluorid zur Eliminierung von Kupferstörungen die Salzsäurekonzentration auf 1:2 erhöht werden muß. Das Fluorid wird vor der Titration als AlF_6^{3-} gebunden. In Gegenwart eines Überschusses von Zinn(II)-chloridlösung stören Aluminium, Kupfer, Eisen und Blei nicht. Der Fehler der Bestimmung beträgt $\pm$ 4% in Proben die $9 \cdot 10^{-4}$ % Pt enthalten. — *Arbeitsweise. Bestimmung in Wasserstoffperoxyd.* Man fügt zu 5 ml des zu untersuchenden Wasserstoffperoxydes 3 Tr. 10 n Natronlauge, dampft zur Trockne ein und nimmt in Salzsäure (1:4) auf. Die so vorbereitete Probe (0,25 ml) versetzt man mit 10 ml Salzsäure (1:4) und 1 ml 5%iger $SnCl_2$-Lösung in Salzsäure (1:3). Man extrahiert jetzt mit 0,3 ml-Portionen einer 0,001%igen Dithizonlösung in CCl_4. Die organische Phase verfärbt sich nach Hellgelb, solange Platin vorhanden ist. Das Ende ist erreicht, wenn sich die letzte Menge Dithizonlösung (jetzt nicht größer als 0,1 ml) nach 30 sec nicht mehr verfärbt. — *Bestimmung in Ammoniumfluorid.* Man mischt im Schütteltrichter 10 ml Salzsäure (1:2), 5 ml einer Lösung von 8,94 g $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in 100 ml Salzsäure (1:2) und 1 ml 5%ige $SnCl_2$-Lösung mit 0,2 g der NH_4F-Probe (oder der entsprechenden Menge Flußsäure) und extrahiert in gleicher Weise wie oben mit Dithizonlösung.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 913—921 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.)
H. Zimmer

Die Bestimmung von Spuren Nickel in Natrium bei Gegenwart von Chrom, Eisen und Kupfer untersucht T. M. Florence[1]. Er überträgt das von B. D. Brummet und R. M. Hollweg[2] angegebene Verfahren, bei dem eine 0,5%ige KCN-Lösung zum selektiven Lösen des Nickels aus oxydierten Nickelfilmen benutzt wird. Der Nickelkomplex wird dann spektralphotometrisch bei 268 mμ bestimmt. Bei schnellem Ausfällen des Eisens mit Ammoniak werden bis zu 90% Verluste an Nickel durch Einschluß im Niederschlag beobachtet. Sehr langsamer Zusatz von Ammoniak und Doppelfällung erfaßt alles Nickel. Die Doppelfällung wird vermieden, wenn zur Abtrennung des Hydroxyds Harnstoff verwendet wird[3]. Chromation absorbiert stark bei 268 mμ. Alles Chromat wird beim Lösen der Probe reduziert, Cr^{III} wird gemeinsam mit Harnstoff gefällt. — *Arbeitsvorschrift.* Die Probe wird in absolutem Alkohol gelöst, wobei zur schnelleren Lösung vorsichtig etwas Wasser zugegeben wird. Man setzt bis zur Neutralität konz. Salzsäure und weitere 5 ml im Überschuß zu. Es wird zur Trockene eingedampft, 2 Std bei 120° C getrocknet, in wenig Salzsäure gelöst und im Meßkolben aufgefüllt. Ein aliquoter Teil mit 5—75 μg Ni wird auf 10 ml verdünnt, mit 1 Tr. HNO_3 konz. zur Oxydation des Fe gekocht und mit 0,5 g NH_4Cl und 0,5 g Harnstoff versetzt. Man läßt kochen, bis der p_H-Wert auf 6—7 gestiegen ist, und weitere 15 min bis zur völligen Chromausfällung, filtriert, wäscht 4 mal mit je 1 ml heißer 1%iger NH_4Cl-Lösung. Zum Filtrat fügt man 5 Tr. 10%ige Hydroxylaminchloridlösung zu und kocht einige Minuten. Die kalte Lösung wird mit 2,5 ml 5%iger KCN-Lösung versetzt und auf 25 ml verdünnt. Bei 268 mμ werden die Test- und eine gleichbehandelte Standardnickellösung photometriert, wobei eine 0,5%ige KCN-Lösung mit Hydroxylaminchloridzusatz als Vergleichslösung benutzt wird.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 548—551 (1958). Atomic Energy Com. Res. Establ., Sutherland (Australien). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 887 (1956); vgl. diese Z. **155**, 228 (1957). — [3] Belcher, R., u. C. L. Wilson: New Methods in Analytical Chemistry, Chapman and Hall, London 1955. S. Eckhard

Die acidimetrische Aluminiumbestimmung in Kupferlegierungen (mit $> 2\%$ Al) beschreibt M. STAMMLER[1]. Die Bestimmung und gleichzeitige Abtrennung des Hauptbestandteils Kupfer (und gegebenenfalls auch des Bleis) wird durch Elektrolyse in salpetersaurer Lösung vorgenommen. Das Elektrolysat wird zur völligen Oxydation des Eisens mit etwas Bromwasser versetzt und sodann ammoniakalisch gemacht. Dabei fallen Aluminium, Eisen und Mangan als Hydroxyde aus. Der Niederschlag wird mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und in verd. Salzsäure gelöst. In dieser Lösung wird ohne weitere Trennung das Aluminium bestimmt. Eisen und Mangan (auch Nickel) werden dabei mit überschüssigem Kaliumcyanid (Abzug!) getarnt. Titriert wird mit 0,1 n Natronlauge mit Hilfe eines Kompensationspotentiometers (Platin-Chinhydronelektrode und gesätt. Kalomelbezugselektrode). Die Meßkette soll eine möglichst konstante Temperatur von 21°—24°C haben. Aus der Differenz des Aluminiumsprunges bei p_H 6,95 und des Säuresprunges bei p_H 3,60 errechnet man den Verbrauch an Titrierflüssigkeit für die vorhandene Menge Aluminium. Der Fehler der Bestimmung beträgt bei 20 mg Al bis zu 2,5%. (Für diese Genauigkeit müssen jeweils beide Potentialsprünge bestimmt werden.) Eine genaue Arbeitsvorschrift wird nicht angegeben.

[1] Metall **13**, 103—106 (1959). Lauf/Pegnitz. F. SCHÄRTL

Zur schnellen Bestimmung von Kupfer, Blei, Zinn, Eisen und Zink in Kupferlegierungen, Bronze und Messing umgeht J. H. MAISTERRA[1] die chemische Auflösung und löst die Probe anodisch auf. — *Ausführung.* Die zylindrische Probe wird gewogen und als Anode in eine Elektrolysenapparatur eingehängt. Als Kathode dient die übliche zylindrische Platinnetzelektrode. Man füllt das Elektrolysengefäß mit destilliertem Wasser, bis die Kathode bedeckt ist, schließt an eine Gleichstromquelle an und gibt soviel Salpetersäure zu, daß die Stromstärke 6 A beträgt. Man elektrolysiert 6—7 min, dann ist etwa 1 g der Probe gelöst. Die Elektroden werden herausgezogen, die Anode wird gegen einen kleinen Platindrahtzylinder ausgetauscht. Dann wird weiter elektrolysiert, bis alles PbO_2 und Cu abgeschieden ist. Die herausgenommene Probe wird mit schwach ammoniakalischem destilliertem Wasser unter Benutzung eines Gummiwischers von der anhaftenden Metazinnsäure und kleinen nicht gelösten Metallteilchen sorgfältig befreit; diese Metallteilchen werden durch Zugabe von Salpetersäure gelöst, die Metazinnsäure wird abfiltriert und gewichtsanalytisch bestimmt. Das Filtrat wird noch zur Elektrolysenlösung zugefügt. Die Probe wird getrocknet und gewogen. PbO_2 und Cu werden nach der Elektrolyse durch Wägen der Elektroden bestimmt. In der Lösung wird das Eisen mit Ammoniak ausgefällt und bestimmt, im Filtrat der Eisenfällung wird Zn mit $(NH_4)_2S$ gefällt und der Niederschlag bei 950°C verascht. Die Gesamtdauer der Analyse beträgt 2 Std, ohne die Zn-Bestimmung 50—60 min.

[1] Chim. analytique **40**, 385—387 (1958). Lab. Phys. Chim. Elektrolisis del Cobre, S. A. (Spanien). S. ECKHARD

Die Bestimmung kleiner Cadmiumgehalte in Zinkanoden für kathodischen Korrosionsschutz führen W. C. G. WHEELER und D. DURANT[1] durch, indem sie aus einer Einwaage von 5 g das Cadmium zusammen mit etwa 0,2 g Zink als Sulfid ausfällen. Die Fällung wird nicht mit aus FeS und HCl hergestelltem gasförmigem Schwefelwasserstoff durchgeführt, sondern durch Zugabe von Thioacetamid und Erwärmung in geschlossener Druckflasche auf dem Dampfbad erzielt. Der Niederschlag wird gelöst, das mitgefällte Zink als Zinkammoniumphosphat entfernt und in diesem Filtrat das Cadmium als Sulfid photometriert.

[1] Metallurgia (Manchester) **59**, 53—54 (1959). Central Dockyard Lab., Portsmouth (England). S. ECKHARD

Hochreines, nach dem Zonenschmelzverfahren hergestelltes Aluminium und Eisen haben J. Gaittet und P. Albert[1] durch *Neutronenaktivierungsanalyse* untersucht und teilen Analysenergebnisse für über 30 Begleitelemente mit. Die Proben werden eine Woche lang im Reaktor einem Neutronenfluß von 10^{12} n cm² sec ausgesetzt. Durch chemische Gruppentrennung, bei der inaktive Isotope der zu fällenden Elemente als Trägersubstanzen zugesetzt sind, und durch spezielle Reagentien werden die einzelnen Elemente isoliert und ihre Aktivität gemessen. Die Reinigung der einzelnen Fraktionen wird von den Verfassern an anderer Stelle beschrieben[2]. In Aluminium, das im Graphittiegel unter Vakuum erschmolzen wurde, liegt der Gehalt an Seltenen Erden unter 10^{-4} %, der an Alkalielementen außer Natrium ($2 \cdot 10^{-4}$ %) unter 10^{-5} bis 10^{-6} %. Die meisten Verunreinigungen halten sich in diesen Grenzen. Die Empfindlichkeit des Verfahrens reicht von 10^{-4} % beim Eisen bis herab zu $6 \cdot 10^{-9}$ % beim Holmium.

[1] C. R. Acad. Sci. **247**, 1861—1863 (1958). — [2] Albert, P., u. J. Gaittet: Rev. Metallurgie (1959), im Druck. S. Eckhard

Zur Zinkbestimmung in Indiumkonzentraten oder in metallischem Indium empfehlen M. G. Sajun, P. P. Cyb und K. Ch. Latcher[1] die elektrolytische Trennung des Zinks vom Indium unter Anwendung einer Quecksilberelektrode. Zweite Elektrode ist eine Platinelektrode. Bei den Trennversuchen wird das Zn radiometrisch (^{65}Zn, Halbwertszeit 250 Std), das Indium polarographisch bestimmt. Erhöht man bei der Elektrolyse die Stromdichte auf 100 mA/cm², steigt die Polarisation des Zinks, während die des Indiums unverändert bleibt. Demzufolge kann das Zink bei anodischer Polarisation (d.h. bei der elektrolytischen Auflösung des Amalgams) vom Indium abgetrennt werden. Es zeigt sich, daß bei der elektrolytischen Zersetzung des Amalgams, in welchem 65 mg Zn und 0,1—10 g Atome Indium/l Hg enthalten sind, bei Stromdichten von 10 und 60 mA/cm² zwischen 64,9 und 40,2 mg Zn sowie 0,1—11,2 mg Indium in Lösung gehen. Erhöht man die Stromdichte, geht weniger Zink, erhöht man die Temperatur des Elektrolyts, geht mehr Zink in Lösung. — *Ausführung.* Man löst 10—20 g Indium (je nach Zn-Gehalt) in 10—15 ml Quecksilber, versetzt im Elektrolysiergefäß mit 50 ml 1 n Schwefelsäure und mißt das anodische Potential. Entspricht das Potential dem Normalpotential des Zinks, so erwärmt man die Lösung auf 80° C und zerlegt das Amalgam elektrolytisch bei angelegter EMK. Die Stromstärke wird so reguliert, daß das Anodenpotential — 0,48 V nicht übersteigt. Wenn die Stromstärke auf Null sinkt, wird die weitere Zerlegung des Amalgams ohne angelegte EMK unter Rühren und Kontrolle des Anodenpotentials etwa 60 min weitergeführt. In der Lösung kann das Zink polarographisch oder colorimetrisch bestimmt werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1436—1439 (1958) [Russisch]. Bergbau-metallurgisches Inst. f. Buntmetalle. O. Gautsch

Zur raschen Bestimmung der Oxydschicht auf Zinnplatten empfehlen A. R. Willey und D. F. Kelsey[1] eine coulometrische Methode, die auf der kathodischen Reduktion des Zinnoxyds beruht. Als Elektrolyt dient eine verdünnte HBr-Lösung, die 1 ml 48%ige Bromwasserstoffsäure auf 5 l enthält und vor Gebrauch mit Stickstoff entlüftet worden ist. Die Reduktion wird in einer Elektrolysierzelle (Abb. 1) durchgeführt, einem Glaszylinder, der in eine Bakelitkappe eingeschraubt wird, nachdem die zu untersuchende Zinnplatte und ein Dichtungsring (aus Tygon) eingelegt worden sind (die Probe wird vorher über Acetondampf entfettet und anschließend getrocknet). Ein Gummistopfen, der die Anode, den Einfüllstutzen für die Elektrolytlösung und die Bezugselektrode (Silberdraht) trägt, verschließt den Glaszylinder (die Anode ist so konstruiert, daß selbst bei längerer Elektrolyse keine Oxydationsprodukte die Kathode erreichen können). Mit einem Druckkontakt

wird die Zinnplatte, die als Kathode geschaltet ist (Kathodenoberfläche etwa 20 cm^2), an die Gleichstromquelle (Stromstärke 1 mA, Spannung 254 V) angeschlossen. Da der Kathodenwiderstand während der Reduktion ständig abnimmt, muß, um Stromschwankungen abzufangen, ein möglichst hoher Widerstand (über 100 kΩ) in den Stromkreis eingeschaltet werden. Zur automatischen Aufzeichnung der Reduktionskurve dient ein geeignetes Potentiometer, das Spannungen von 0—2 V anzeigt und zwischen Kathode und Bezugselektrode geschaltet wird. Die erhaltene Oxydmenge wird in Millicoulomb-Äquivalent/cm^2 Kathodenoberfläche angegeben. Die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Werte zeigen gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Vergleichsanalysen, bei denen die Oxydschicht mit 0,1 n Oxalsäure unter Ausschluß von Luftsauerstoff von der Zinnplatte abgelöst worden ist, um anschließend polarographisch bestimmt zu werden.

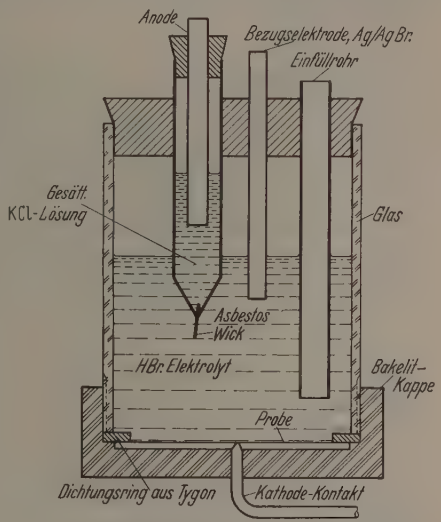

Abb. 1. Elektrolysierzelle zur Bestimmung der Oxydschicht auf Zinnplatten nach Willey u. Kelsey

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1804 bis 1806 (1958). American Can Co., Barrington, Ill. (USA).

K. Machner

Titan, Titanlegierungen. H.W. Pender[1] beschreibt ein Verfahren zur schnellen Kupferbestimmung, das keiner vorausgehenden chemischen Abtrennung des Kupfers bedarf und Kupfergehalte zwischen 0,0001 und 1% erfaßt. Die Methode beruht auf der Extraktion des Kupfers aus wäßrigen Lösungen — in denen auch andere Schwermetalle zugegen sein können — mit einer Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff, indem man den p_H-Wert der wäßrigen Lösung auf 2 einstellt, wobei Kupfer allein extrahiert wird. Die Extinktionen werden mit dem Beckman-Spektrophotometer unter Zuhilfenahme von Cu-Standardlösungen (1 ml = 100 μg Cu; 1 ml = 1 μg Cu) gemessen. — *Arbeitsweise.* Zur Analyse werden 0,5—1,0 g der Probe in 30—50 ml Schwefelsäure (1 : 1) gelöst, mit 30%iger Wasserstoffperoxydlösung oxydiert und der H_2O_2-Überschuß ausgekocht. Danach kühlt man schwach ab, spült die Wände des Becherglases, kocht 5—10 min auf und läßt abkühlen. Die Lösung wird in einen geeigneten Meßkolben übergeführt, aufgefüllt und durchgemischt. Ein aliquoter Teil der Lösung wird im Scheidetrichter unter Zusatz von 5 ml 50%iger Citronensäurelösung, 5 ml 20%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung (täglich frisch bereitet) und 25 ml Dithizonlösung (8 mg Dithizon/l CCl_4) 10 min sehr stark geschüttelt. Vor der Zugabe von Dithizon muß der p_H-Wert der Lösung mit Ammoniak oder Schwefelsäure auf 2 gebracht werden. Nach dem Trennen wird die kupferhaltige Dithizonphase in einen 25 ml-Meßkolben gebracht, mit Dithizonlösung aufgefüllt und 15 min im Dunkeln stehen gelassen. Danach mißt man in 5 cm-Küvetten bei 520 mμ die Extinktion. Die Kompensation erfolgt durch eine durch den ganzen Prozeß mitgeführte Reagensblindprobe. Die Eichkurven werden mit Hilfe von Titan- und Kupferstandardlösungen (behandelt wie oben

beschrieben!) auf semilogarithmischem Papier aufgestellt. — Im Laufe dieser Arbeit ist festgestellt worden, daß zur Extraktion von 9 μg Cu 25 ml Dithizonlösung verwendet werden müssen. Das Ausschütteln sollte nicht weniger als 10 min durchgeführt werden (maschinell). Zur Farbentwicklung des Komplexes (rotviolett) benötigt man 15 min, und die Färbung bleibt etwa 60 min konstant. Ein mehrmaliges Extrahieren erübrigt sich. Die Elemente Al, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Sn und Pb stören die Bestimmung nicht, während V wegen Oxydation der Dithizonlösung Fehler von $+0{,}10$ bis $-0{,}05$ μg verursacht. Die Genauigkeit der Methode sowie die Reproduzierbarkeit des obigen Verfahrens liegen zwischen 1 und 2%.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1915—1917 (1958). O. Gautsch

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung geringer Bromgehalte in Selen beschreibt J. Siwecka[1]. Als Elektronenacceptor beeinflußt das als Se_2Br gebundene Brom wesentlich die Halbleitereigenschaften des Selens. Zur Bestimmung wird das Brom frei gesetzt. Es reagiert dann mit entfärbter Fuchsinlösung in Gegenwart von Chloroform unter Bildung einer violetten Färbung, deren Absorption bei 574 mμ gemessen wird. Die Färbung folgt dem Beerschen Gesetz. — *Ausführung.* Die Selenprobe wird in 50%iger Natronlauge gelöst und mit Wasserstoffperoxyd oxydiert. Die Lösung wird mit Schwefelsäure gegen m-Kresolpurpur als Indicator neutralisiert. Die Operationen müssen bis zur Neutralisation in Quarzgefäßen vorgenommen werden. Die Lösung wird auf p_H 1,2 gebracht und in Gegenwart von entfärbtem Fuchsin sowie von Chloroform und Schwefelsäure mit Caroscher Säure oxydiert. Die Absorption wird bei 574 mμ gemessen. Die Empfindlichkeit des Verfahrens beträgt $1 \cdot 10^{-4}$ %, während der Anwendungsbereich bei 10^{-2} bis 10^{-3} % liegt.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 1001—1012 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Tele- and Radiotechnical Inst., Warschau (Polen). H. Zimmer

Eisen, Stahl. S. I. Gusev und E. V. Sokolova[1] beschreiben ein Verfahren zur *Berylliumbestimmung* in Eisenlegierungen, das auf der Wägung des mit *β-Hydroxy-α-naphthaldehyd*[2] erhaltenen Niederschlages beruht. Der Umrechnungsfaktor auf Be hat den sehr günstigen Wert 0,02565. In Stahlproben wird zugesetztes Beryllium (1—3 mg) mit Fehlern von 0—3% (relat.) wiedergefunden. — *Ausführung.* Man löst 0,1—0,3 g Probe in 5—10 ml Salzsäure (D 1,19), verdampft zur Trockne und nimmt den Rückstand mit 5—10 ml heißem Wasser auf. Nach dem Abfiltrieren von den ungelöst gebliebenen Carbiden und ihrem Auswaschen mit heißem Wasser bringt man das Filtrat auf 20—25 ml, versetzt mit 0,5—2,5 g ÄDTA und einigen Tropfen konz. Ammoniak, gibt 20—25 ml 2%ige Reagenslösung zu, erhitzt auf 70° C (nicht höher!) und versetzt mit einigen Tropfen 25%iger Ammoniaklösung mehr als zum Auftreten dunkel kirschroter Farbe notwendig sind. Der entstandene gelbe kristalline Niederschlag wird nach 15 min in einen Filtertiegel filtriert, mit 50%igem Äthanol gewaschen und nach dem Trocknen bei 110° C gewogen.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 52 (1959) [Russisch]. Medizin. Inst. Perm (UdSSR). — [2] Gusev, S. I., V. I. Kumov u. E. V. Sokolova: Ž. anal. Chim. **12**, 55 (1957); vgl. diese Z. **158**, 283 (1957). H. Kurtenacker

Mit der *Bestimmung kleiner Aluminiumgehalte in Gußeisen* bis herab zu 0,00002% Al befaßt sich R. C. Rooney[1]. Er stellt fest, daß eine colorimetrische Bestimmung von Al im Mikrogrammbereich nur möglich ist, wenn es von allen Spurenelementen und vom Eisen selbst abgetrennt wird. Im Betriebslaboratorium wird aber schon durch Verunreinigungen in der Luft Eisen wieder eingeschleppt. Die polarographische Bestimmung wird von den Begleitern praktisch nicht gestört, wenn nur

ihre Konzentration unter der des Aluminiums gehalten wird. Die erforderliche Empfindlichkeit und Auflösung wird von einem Kathodenstrahlpolarographen erreicht. Verf. hat das von H. H. Willard und J. A. Dean[2] für die Bestimmung von Aluminium in Stahl ausgearbeitete polarographische Verfahren auf Gußeisen übertragen. Dieses Verfahren gilt als geeignet für Stähle, die mehr Al als Ti und V enthalten. Bei Gußeisen ist diese Bedingung meistens nicht erfüllt. Deshalb wird zuvor das Aluminium abgetrennt. Die hohe Empfindlichkeit von 0,00002% Al kann nur erreicht werden, wenn der Blindwert mindestens ebenso niedrig gehalten werden kann. Es muß daher möglichst in Quarz- oder Kunststoffgefäßen gearbeitet werden, die verwendeten Reagentien sollen Al-arm sein und müssen sparsam verwendet werden. Da selbst als aschefrei bezeichnete Filter 2—3 μg Al enthalten, werden Kieselsäure und Graphit nicht filtriert, sondern zentrifugiert. Für die Bestimmung des *säurelöslichen Aluminiums in Gußeisen* werden 3 Verfahren angegeben, die alle in die polarographische Endbestimmung von Al nach Willard und Dean einmünden. — *Verfahren 1* (0,002—0,2% Al, Blindwert 0,0021% Al). 1 g Probegut wird in Salzsäure (1 : 1) gelöst, auf 100 ml aufgefüllt und zentrifugiert. In $^1/_{10}$ des Volumens werden Fe, Cu, Ni usw. durch Extraktion ihrer Diäthyldithiocarbaminatkomplexe mit $CHCl_3$ abgetrennt. Das Al wird mit Kupferron und Chloroform bei p_H 4,5 extrahiert und die organische Substanz mit Salpeter- und Perchlorsäure zerstört. Bei hohem Cr-Gehalt wird das teilweise mitextrahierte Cr als Chromylchlorid verflüchtigt und dann das Polarogramm aufgenommen. — *Verfahren 2* (0,0004—0,004% Al, Blindwert 0,00044% Al, nur für unlegiertes Gußeisen). 5 g Probegut löst man in 4 Teilen Salz- und 1 Teil Salpetersäure, zentrifugiert und extrahiert aus der überstehenden Lösung das Eisen mit Isobutylacetat. Ein Verlust von Al, wie ihn W. Werz und A. Neuberger[3] bei der Extraktion mit Diäthyläther gefunden haben, ist nicht beobachtet worden, da Isobutylacetat in Salzsäure praktisch unlöslich ist. Nach der Zerstörung der organischen Substanz werden die übrigen störenden Elemente mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat extrahiert, und die Analyse wird nach Verfahren 1 fortgesetzt. — *Verfahren 3* ($< 0{,}0004$% Al in unlegiertem bzw. $< 0{,}005$% Al in legiertem Gußeisen, Blindwert 0,000024% Al). Für dieses Verfahren müssen feste Proben verfügbar sein. Der überaus kleine Blindwert wird erreicht, indem 5 g Probegut als Anode einer Quecksilberkathoden-Elektrolysenzelle unter Verwendung von 2 ml 5 n Perchlorsäure und 20 ml Wasser als Elektrolyt und 3—5 A nach Chirnside u. Mitarb.[4] gelöst werden. Die feste Probe wird vor und nach der Elektrolyse gewogen. Mit einer Spirale aus Platindraht als Anode wird dann weiterelektrolysiert, bis der Elektrolyt keine Reaktion auf Fe mehr ergibt. Die Lösung wird zentrifugiert, mit Wasserstoffperoxydlösung oxydiert und dessen Überschuß verkocht. Al wird zusammen mit Ti, Ce, Zr und Cr durch Kupferron gefällt, der Niederschlag mit Chloroform extrahiert. Die Fällung wiederholt man, bis der Niederschlag weiß bleibt. Dann wird das Al extrahiert und die Analyse nach Verfahren 1 beendet. Zur Bestimmung des *säureunlöslichen Aluminiums* kann nach einem Aufschluß sinngemäß vorgegangen werden.

[1] Analyst **83**, 546—554 (1958). Brit. Cast Iron Res. Assoc., Bordesley Hall, Alvechurch, Birmingham (England). — [2] Analyt. Chemistry **22**, 1264 (1950); vgl. diese Z. **133**, 439 (1951). — [3] Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 205 (1955); vgl. diese Z. **151**, 41 (1956). — [4] Chirnside, R. C., H. J. Cluley u. P. M. C. Proffit: Analyst **82**, 18 (1957); vgl. diese Z. **158**, 376 (1957). S. Eckhard

P. H. Scholes und D. V. Smith[1] bestimmen *Aluminium in Stahl* photometrisch mit Solochrome Cyanine R, einem englischen Farbstoff, der dem Eriochromcyanin entspricht. Im Bereich von p_H 5,7—6,3 erweisen sich die Eichkurven als linear; p_H 6 wird für die Bestimmung ausgewählt, weil dann ein p_H-Unterschied von 0,1

die Extinktion des Al-Komplexes nicht meßbar beeinflußt. Genau 30 min nach dem Anfärben wird photometriert, um den Zeiteinfluß zu eliminieren. Zwischen 16 und 23° C besteht kein Temperatureinfluß auf die Extinktion. Ein Blindwert muß stets mitgeführt werden, da durch die verwendeten Reagentien ein scheinbarer Al-Gehalt von etwa 4 μg vorgetäuscht wird. Für die vorhergehende Abtrennung des Aluminiums geben Verff. dem von Koch u. Mitarb.[2] angegebenen Quecksilberelektrolyseverfahren den Vorzug gegenüber der chromatographischen Abtrennung nach J. R. Bishop[3], weil die letzte zuviel Zeit benötigt.

[1] Analyst **83**, 615—623 (1958). Iron and Steel Res. Assoc., Sheffield (England). — [2] Koch, W., P. Klinger u. G. Blaschczyk: Angew. Chem. **53**, 537 (1940). — [3] Analyst **81**, 291 (1956); vgl. diese Z. **156**, 53 (1957). S. Eckhard

Vergleichende Untersuchungen verschiedener spektrographischer Methoden zur *Nickelbestimmung im Stahl* hat E. I. Brajnin[1] durchgeführt. Proben mit 0,2—4,8% Ni werden nach drei Verfahren mit Funkenspektren, nach drei anderen mit Bogenspektren analysiert. Die Verfahren unterscheiden sich untereinander durch den Elektrodenabstand, Vorfunkzeit, Expositionszeit und durch das Material der Halteelektrode, sowie durch Vergleichslinien. Die Anwendung der einen oder der anderen Methode hängt von der beanspruchten Genauigkeit, vom Zeitbedarf und vom Nickelgehalt der Proben ab. Die zahlreichen festgestellten Einzelheiten, die sich zu einer kurzen Wiedergabe nicht eignen, mögen dem Original entnommen werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1479—1483 (1958) [Russisch]. Metallurg. Werk „Stalin", Stalinsk. O. Gautsch

Über die spektralanalytische Bestimmung von Beimengungen im Ferroniobium berichten A. B. Šaevič, Ja. M. Kalinskij, N. I. Čabanenko und M. A. Perepelkina[1]. Die fein gemahlenen, zu analysierenden Proben (200 Maschen/cm²), wie auch Standardsubstanzen, werden mit Eisenoxyd und spektralreinem Graphit im Verhältnis von 1:4:5, bei höheren Chromgehalten 1:19:20, verdünnt. Um Fehler zu vermeiden, vermischt man zuerst das Oxyd mit dem Graphit, dann erst gibt man die Probe oder Standardsubstanz hinzu. Danach wird das Gemenge auf einen rotierenden Diskus (1 U/min) aus elektrolytischem Kupfer oder Nickel gebracht, welcher senkrecht verstellbar ist und als Elektrode dient. Als Erreger wird ein Bogengenerator verwendet. Die Analyse wird mit Hilfe dreier Standardsubstanzen geführt, wobei folgende Linien in Betracht kommen (λ in Å): Al 2660,39—Fe 2635,81; Zr 2837,23—Fe 2830,96; Ti 3072,97—Fe 3068,18; Sn 2839,99—Fe 2840,42; Ti 2841,94—Fe 2846,82; Cu 2824,37—Fe 2817,51; Cr 3014,92—Fe 2996,39; Mn 2933,06—Fe 2926,56. Der Gesamtfehler der Analyse (σ_0) setzt sich — wie festgestellt worden ist — etwa zur Hälfte aus dem Fehler der Spektralmethode (σ_1), i.e. Änderung der Anregungsbedingungen und der Registrierung von Linien, dann aus der Nichtübereinstimmung der Probe mit dem Standard (σ_2) und letztens aus den Fehlern bei der Zubereitung von Proben (σ_3) zusammen. $\sigma_0^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2$. Durch sorgfältiges Arbeiten gelingt es σ_2^2 und σ_3^2 so herabzudrücken, daß σ_0^2 nur rund $\pm$ 4% rel. beträgt.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1478—1479 (1958) [Russisch]. Inst. f. Schwarzmetalle, Uralsk, Werk f. Ferrolegierungen, Kljucev. O. Gautsch

Über die Spektralanalyse der binären Legierungen des Eisens mit Chrom berichten E. V. Lifšic, V. G. Konovalov und V. F. Erko[1]. Es werden Verfahren zur Bestimmung von 0,1—30% Cr im Eisen sowie 0,1—1% Fe im Chrom angegeben. Zur Untersuchung kamen sowohl massive als auch sehr dünne Proben (20 μ). Die Proben wurden zur Entfernung des Kohlenstoffs 1 Std im Muffelofen bei 600° C

geglüht, dann in Schwefelsäure (1:9) aufgelöst und an Graphitelektroden nach der Arbeitsweise von C. Feldman[2] abgefunkt. Als Analysenlinien dienten Cr II 2677,16 bis Fe I 2684,71 und für das Eisen Fe II 2599,396—Cr II 2687,090 Å. Die Genauigkeit der Chrombestimmung betrug $\pm$ 6%.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1483—1484 (1958) [Russisch]. Phys.-techn. Inst., Akad. Wiss. UdSSR. — [2] Analyt. Chemistry **21**, 1041 (1949); vgl. diese Z. **132**, 357 (1951). O. Gautsch

Die Kobaltbestimmung in metallischem Nickel erfolgt nach B. E. Reznik, R. E. Dlugač und R. T. Rudskaja[1] zweckmäßig colorimetrisch in Form des Kobaltkomplexes mit Nitroso R-Salz. Die Komplexbildung ist am vollkommensten bei p_H zwischen 8,0 und 8,5. Die optische Dichte jedoch wird vorteilhafter in sauren Lösungen gemessen, weil hierbei die Extinktion des Reagenses sehr gering ist und der p_H-Einfluß auf die optische Dichte nicht zur Geltung kommt. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm$ 0,02% abs. bei Kobaltgehalten von 0,2—1,2%. Die Bestimmung dauert 25 min. — *Ausführung.* 0,2 g Nickel werden in 10 ml Salpetersäure (1:1) gelöst, die Lösung wird bis zum Verschwinden von Stickstoffoxyden eingedampft. Sodann gibt man wenig Zinkoxyd und 10 ml $NaHCO_3$-Lösung zu und erwärmt die Lösung bis zum Kochen. Nach Zugabe von 10 ml 0,1%iger Nitroso R-Salzlösung kocht man 1 min und löst das ausgefallene $Ni(OH)_2$ in 10 ml Salpetersäure (1:1). Danach wird auf 50 ml verdünnt und die optische Dichte bei 530 mμ (Grünfilter) gemessen.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1431—1432 (1958) [Russisch]. Staatsuniv. Dnjepropetrovsk. O. Gautsch

Über die Auswahl selektiv wirkender Lösungsmittel zur chemischen Phasenanalyse berichtet N. A. Filippova[1]. Bei der chemischen Phasenanalyse von *Erzen* kommen besonders Methoden der selektiven Auflösung in Betracht. Um von vornherein festzustellen, welche Reagentien geeignet sind und um eine vorteilhafte Auswahl treffen zu können, muß man sich der Errechnung von Löslichkeitsprodukten bedienen. Da die Löslichkeitsprodukte (LP) der meisten Minerale unbekannt sind und ihre Ermittlung wegen der komplizierten chemischen Zusammensetzung auf Schwierigkeiten stößt, ist es zweckmäßig, sich mit bekannten LP-Werten von Salzen auszuhelfen. Dabei muß man beachten, daß die LP von Mineralen und chemisch identisch zusammengesetzten Salzen sich unterscheiden können. Die Anwendbarkeit des Verfahrens wird an einer Reihe von Beispielen erläutert.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 23—26 (1959) [Russisch]. Staatsinst. f. Wiss. und Forsch. d. Buntmetalle. O. Gautsch

Der Urangehalt von Erzproben läßt sich nach Untersuchungen von W. L. Schaschkin und J. P. Schumilin[1] durch Messung der β- und γ-Strahlenaktivität bestimmen. Diese radiometrische Methode ist bei Urangehalten unter 1% der chemischen Analyse überlegen, bei Urangehalten über 1% sind die Genauigkeiten der radiometrischen und der chemisch-analytischen Methoden gleich (etwa $\pm$ 5% und besser). Bei *Thorium* enthaltenden Proben muß der Thoriumgehalt bekannt sein, um Störungen der Uranbestimmung zu vermeiden. Durch Messung der Energie der γ-Strahlung der Proben (γ-Spektrum) läßt sich diese Störung umgehen.

[1] Chem. Techn. **11**, 16—18 (1959). Moskau (UdSSR). Klaus Brodersen

Für die Bestimmung kleiner Kobaltgehalte in Erzen, Roheisen und Stählen haben G. Graue, S. Eckhard und W. Gradtke[1] die Brauchbarkeit verschiedener *Modifikationen von Nitroso R-Salzverfahren* geprüft. Bis herab zu Kobaltgehalten

von 0,01% ist das von T.-K. WILLMER[2] für die Analyse von Roheisen und Reineisen vorgeschlagene Kompensationsverfahren sehr nützlich. Für höhere Kobaltgehalte und legiertes Material ist dagegen eine Eisenabtrennung nicht zu umgehen. Bis herab zu 0,001% Co ist die Ausfällung mit Zinkoxydaufschlämmung zweckmäßig, wobei auch Chrom, Wolfram, Molybdän, Tantal, Titan, Niob, Zirkonium Vanadin und Kupfer fallen. Für noch kleinere Kobaltgehalte eignet sich besser die Ausschüttelung des Eisens mit Isopropyläther, die bei dreimaliger Anwendung 99,997% und mehr Eisen erfaßt. 2% des anwesenden Kobalts gehen dabei verloren, was in den kleinen Gehalten aber nicht stört. Mangan verringert die Extinktion, ohne daß eine Abhängigkeit vom Mangangehalt zu erkennen wäre. Ein Zusatz von 1% Mn zu den Eichlösungen wird empfohlen. Kupfer erhöht die Extinktion, so daß bei einer Einwaage von 1 g Stahl 2—3 μg Co je Milligramm Cu abzuziehen sind. Chrom über 0,2% muß auf jeden Fall entfernt werden, da eine von der Oxydationsstufe abhängige und stark streuende Eigenfärbung beobachtet wird. Nickel verursacht zusätzlichen Verbrauch an färbendem Reagens. In der mitgeteilten Arbeitsvorschrift ist das berücksichtigt, so daß 2% Ni ohne Einfluß bleiben.

[1] Angew. Chem. **71**, 28—30 (1959). Phoenix-Rheinrohr A.-G., Duisburg-Ruhrort und Max-Planck-Institut f. Eisenforsch., Düsseldorf. — [2] Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 159 (1958); vgl. diese Z. **165**, 380 (1959). H. MALISSA

Die Bestimmung von Cadmium in Zinkkonzentraten und anderen zinkreichen Materialien führen S. KALLMANN, H. OBERTHIN und R. LIN[1] durch, indem sie es von den übrigen Elementen mit Hilfe eines Ionenaustauschers trennen. Cd bildet einen stark anionischen Komplex mit Jod von der Form CdJ_4^{2-}. Zn, Mn, Al, Ca, Mg, Ni, Co und die meisten anderen Elemente, von denen Cadmium im allgemeinen begleitet ist, bilden keine stabilen Jodkomplexe. Cu^{2+} wird reduziert und als Cu_2J_2 gefällt, somit im Austauscher zurückgehalten. Da Fe^{2+} nicht festgehalten wird, kann Kupfer vorher mit metallischem Eisen entfernt werden. Zurückgehalten werden ferner Pb (das jedoch vorher als $PbSO_4$ abgeschieden werden kann), sowie Ag, Au, Bi, As und Sb (die zusammen mit Cu durch metallisches Eisen entfernt werden können). Als Ionenaustauschharz wird Dowex 1 benutzt. Die Herstellung der Kolonnen ist früher beschrieben worden[2]. — *Arbeitsvorschrift.* 1—5 g Zinkkonzentrat werden mit je 20 ml Salpeter- und Schwefelsäure gelöst, die Lösung wird zur Trockne eingedampft. Zu den trockenen Salzen gibt man 100 ml 1 n Schwefelsäure und erhitzt bis zum Kochen. Die löslichen Sulfate gehen in Lösung, Bleisulfat bleibt ungelöst. Bei 70° C fügt man 5 g Eisenspäne hinzu und läßt 5 min zur Entfernung des Kupfers (und anderer reduzierbarer Elemente) reagieren. Nach Zufügen von 5 ml 10 n Schwefelsäure filtriert man ab und wäscht 8—10 mal mit 1 n Schwefelsäure. Im Filtrat, das etwa 175 ml betragen soll, löst man 10 g KJ auf, präpariert den Ionenaustauscher durch Übergießen mit Kaliumjodidlösung (50 g KJ in 1 l 0,75 n Schwefelsäure), gießt die Analysenlösung in kleinen Portionen in die Kolonnen und füllt Jodlösung nach, bis alles Zink entfernt ist. Für 3 g Zink sind etwa 600 ml Jodlösung erforderlich. Man prüft mit einem geeigneten Indicator auf Zinkfreiheit, wäscht zweimal mit 0,1 n Salzsäure und eluiert dann das Cadmium durch Auffüllen der Kolonnen mit 2 n Salpetersäure. Für Cd-Mengen unter 5 mg wird die Bestimmung mit Dithizon empfohlen, 0,1—50 mg können polarographisch ermittelt werden. Mengen von 1—500 mg können auch komplexometrisch[3] und Mengen über 10 mg durch Elektrolyse erfaßt werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1846—1848 (1958). Ledoux & Co., Teaneck, N. J. (USA). — [2] KALLMANN, S., C. G. STEELE, u. N. Y. CHU: Analyt. Chemistry **28**, 230 (1956); vgl. diese Z. **153**, 199 (1956). — [3] FLASCHKA, H., u. R. PÜSCHEL: Diese Z. **143**, 330 (1954). S. ECKHARD

Spektralphotometrische Bestimmungen der Verunreinigungen in kernphysikalisch reinem Uranylnitrat beschreiben T. Nowicka-Jankowska, A. Gokowska, I. Pietrzak und W. Żmijewska[1]. Die Verff. bestimmen 1—10 μg Ni/g mit Dimethylglyoxim bei einer Genauigkeit von $\pm$ 10%, 1—20 μg Al/g mit Hämatoxylin ($\pm$ 5% bzw. für $<$ 5 ppm $\pm$ 10%), mehr als 5 μg Si/g auf $\pm$ 10% genau nach der Molybdänblau-Methode, 1—5 μg Mo/g auf $\pm$ 10% genau mit Rhodanid oder 1—10 μg Mo/g auf $\pm$ 10% genau mit Dithiol, 1—10 μg Cr/g auf $\pm$ 10% genau mit Diphenylcarbazid und 1—5 μg Fe/g auf $\pm$ 10% genau mit α-α'-Dipyridyl. Die Arbeitsvorschriften sind angegeben.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 977—1000 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Kernforsch., Poln. Akad. Wiss., Warschau (Polen). Klaus Brodersen

Die Kieselsäure in Natron- und Kaliwasserglas ist nach A. Malina[1] volumetrisch bestimmbar. Die Methode beruht auf der Fällung der H_2SiO_3 als Kaliumfluorsilicat aus saurer, mit Kaliumchlorid gesättigter Lösung. Der Niederschlag wird filtriert, bis zur Neutralreaktion gewaschen und anschließend durch heißes Wasser hydrolysiert. Die gebildete Flußsäure titriert man mit Standardnatronlauge. Alle Operationen werden in Vinidurgefäßen ausgeführt. Der Zeitaufwand ist im Vergleich zur gravimetrischen Bestimmung wesentlich geringer.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 821—824 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Anorg.-chem. Inst., Gliwice (Polen). E. Bankmann

Um den gesamten Oxydationswert von Natriumchloritlösungen zu erfassen (Chlorit + Chlorat + Chlordioxyd) reduzieren Y. Tomimatsu und H. F. Launer[1] entweder mit einer eingestellten Lösung von Mohrschem Salz und titrieren den Überschuß daran mit $KMnO_4$-Lösung zurück, oder nehmen arsenige Säure als Reduktionsmittel und bestimmen den Überschuß maßanalytisch mit Cer(IV)-sulfat. — Bei Mengen von 0,22 Milliäquivalent Sauerstoff betragen die Fehler im Durchschnitt 0,13%. — *Ausführung.* Man bringt in einen 50 ml-Meßkolben 1 ml Wasser, 3 ml der Chloritlösung und 1 ml Pufferlösung (345 g $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ + 18,4 g 85%ige Phosphorsäure im Liter), verschließt mit einem Stopfen, der mit 1 Tr. Phosphorsäure gedichtet wird, um Verluste an ClO_2 zu vermeiden, und läßt einige Zeit stehen. Dann kühlt man mit Eiswasser, gibt 3 ml 0,092 m $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$-Lösung (0,36 n an H_2SO_4) dazu und schüttelt den verschlossenen Kolben 2 min. Man kühlt wieder in Eiswasser und fügt 0,5 g $NaHCO_3$ hinzu um den Sauerstoff herauszuspülen. Nach Zusatz von 2 ml 12 n Schwefelsäure soll die Lösung etwa 1,5 n an Säure sein. Man stellt die Lösung 5 min in ein kochendes Wasserbad, verdünnt nach dem Abkühlen auf 20 ml und titriert im Meßkolben mit 0,01 n $KMnO_4$-Lösung. Mit Wasser muß ein Blindwert ermittelt werden. — Die Titration mit arseniger Säure–Cer(IV)-sulfat wird ebenso durchgeführt, nur gibt man zunächst 1 ml einer 0,0002 m Lösung von Osmiumsäure und dann 3 ml einer Lösung von arseniger Säure als Reduktionsmittel hinzu und titriert den Überschuß mit 0,0096 n Cer(IV)-sulfatlösung gegen Ferroin als Indicator zurück.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1500—1501 (1957). U. S. Dept. Agricult., Albany, Calif. (USA). G. Denk

Ein Verfahren zur Bestimmung von Platin in Kathodenschlamm beschreiben M. Struszyński und J. Chwastowska[1]. Der Schlamm wird in Salpetersäure gelöst und das Blei, das den Hauptbestandteil darstellt, wird als Blei(II)-chlorid gefällt. Zur Vermeidung von Platinverlusten im Niederschlag wird die Fällung wiederholt. Die bleifreie, salzsaure Lösung wird mit Natriumchlorid versetzt. Das gebildete Na-Chloroplatinat wird mit Zinn(II)-chloridlösung zu Chloroplatinit reduziert, das

direkt oder nach Extraktion mit Äthyläther colorimetrisch bestimmt werden kann. Die Extraktion mit Äthyläther muß zur Erzielung quantitativer Ergebnisse zweimal durchgeführt werden. Geringe Mengen Kupfer und Eisen stören nicht. Bei etwa 0,2% Platin im Kathodenschlamm übersteigt der relative Fehler 5% nicht.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 949—954 (1958) [Polnisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Techn. Inst., Warszawa (Polen). H. Zimmer

Bodenuntersuchung. *Die Bestimmung von gebundenem Ammoniak in Böden.* A. P. S. Dhariwal und F. J. Stevenson[1] benutzen die Destillationsmethode nach I. Barshad[2] und die Flußsäureextraktion nach G. Rodrigner[3], entfernen austauschbares Ammoniak und stickstoffhaltige organische Substanzen mit Kalilauge, schließen den Boden mit Flußsäure auf und bestimmen im Flußsäureextrakt mit einer Parnas-Wagner-Apparatur den Stickstoff. — *Arbeitsweise.* Zu 1—2 g Boden gibt man in einem 150 ml-Becherglas 50 ml 1 n Kalilauge, stellt die Probe bei einem Druck von 0,14 Atm und einer Temperatur von 120° C in einen Autoklaven, vertreibt damit austauschbares Ammoniak und löst die stickstoffhaltige organische Substanz. Liegen Carbonate im Boden vor, so suspendiert man 2 g in 20 ml 1 n Kaliumchloridlösung und fügt tropfenweise Salzsäure zu, bis alle Carbonate zerstört sind, zentrifugiert, und behandelt den Rückstand wie oben. Nach der Autoklavenbehandlung überführt man die Probe in ein 50 ml-Polyäthylenzentrifugenglas, zentrifugiert und wäscht dreimal mit je 20 ml 0,5 n Kaliumchloridlösung. Dann gibt man 15 ml Flußsäure hinzu, läßt 12—16 Std stehen, rührt ab und zu um, schließt die Probe direkt an die Parnas-Wagner-Apparatur an und bestimmt den Stickstoff. Als Indicator für die Titration mit 0,01 n Salzsäure verwendet man eine Mischung von Methylrot und Bromkresolgrün in 2%iger Borsäure. Die Methode ermöglicht eine verhältnismäßig schnelle Bestimmung des im natürlichen Boden fixierten Ammoniaks, wobei nur kleine Bodenmengen benötigt werden. Bei Bestimmung der Kapazität eines Bodens für gebundenes Ammoniak sättigt man diesen mit 1 n Ammoniumchloridlösung ab und wäscht den Überschuß mit 70%igem Methanol bis zum negativen Test mit Neßlers Reagens.

[1] Soil Sci. **86**, 343—349 (1958). Univ. Urbana, Ill. (USA). — [2] Soil Sci. **72**, 361 (1951). — [3] Soil Sci. **5**, 264 (1954). W. Grütz

Zur Bestimmung des Phosphorgehaltes von Böden wendet C. Sapetti[1] die Isotopenverdünnungsmethode unter Benutzung des Phosphorisotops ^{32}P an. Er schlägt folgende *Arbeitsweise* vor: 1—5 g Boden mit etwa 4 mg P_2O_5 werden mit 20 ml konz. Salzsäure, 5 ml 5 n Salpetersäure und genau 1 ml ^{32}P-Lösung, die etwa 0,5 μ C/ml hat, versetzt. Dann fügt man 10 ml einer Lösung aus 200 ml Perchlorsäure und 220 ml Schwefelsäure, mit Wasser auf 1 l verdünnt, hinzu und erhitzt bis zum Rauchen. Der Rückstand wird in 50 ml 5 n Salpetersäure aufgenommen, wobei der größte Teil in Lösung geht. Man läßt abkühlen und filtriert. 30 ml Filtrat erhitzt man zum Sieden und fügt unter Rühren 30 ml Ammoniummolybdatreagenslösung hinzu. [Man löst 75 g Ammoniummolybdat in 250 ml Wasser und mischt mit einer Lösung von 25 g $(NH_4)_2SO_4$ in 250 ml Salpetersäure (D 1,36); diese Reagenslösung wird nach 2 Tagen filtriert und im Dunkeln kühl aufbewahrt.] Die Lösung wird noch 10 min bei 60—70° C belassen. Dann wird die überstehende Flüssigkeit dekantiert und der Rest in ein Zentrifugenröhrchen überführt. Man trennt die Flüssigkeit ab und wäscht den Rückstand mit 2%iger Salpetersäure, mit Wasser und zwei mal mit Aceton. Mit Hilfe von Aceton wird der Niederschlag vollständig in ein Schälchen gebracht und im Exsiccator mit schwachem Vakuum getrocknet. 50 mg des trockenen Niederschlages schüttelt man in einem Zählschälchen mit 2 Tr. Aceton, so daß sich eine homogene Schicht bildet und zählt 2 min die Impulse. — Nebenher wird

eine Standardprobe aus 50 mg inaktivem Phosphormolybdat und 0,5 ml der ^{32}P-Lösung in einem Zählschälchen zur Trockne eingedampft und ebenfalls ausgezählt. Der Phosphorgehalt des Bodens errechnet sich dann wie folgt: $P_2O_5\% = 2 \cdot A \cdot p_2 \cdot 3{,}295/a \cdot P$, wobei P = Gewicht der Probe, p_2 = Gewicht des ausgezählten Niederschlages, a = Zahl der Impulse/min des Niederschlages und A = Zahl der Impulse/min der Standardprobe bedeuten. — Die mit dieser Methode erhaltenen Werte werden mit Ergebnissen nach den bekannten gravimetrischen, volumetrischen und colorimetrischen Verfahren verglichen. Die angegebenen Fehler liegen weit unter denen der anderen Methoden.

[1] Ann. Sperimentaz. agrar. **13**, 99—106 (1959). Chem.-Landwirtsch. Untersuch.-Station, Turin (Italien). MARGOT ZIMMERMANN

C. SAPETTI[1] bestimmt den *assimilierbaren Phosphor im Boden*, indem er Pflanzen auf Böden wachsen läßt, denen er ^{32}P-markiertes Phosphat zugesetzt hat, und dann die *Pflanzenteile (Blätter, Blüten, Früchte)* auf Phosphor analysiert. Dazu wird das organische Material mit Salpeter- und Perchlorsäure verascht, das Phosphat nach LORENZ gefällt und die Radioaktivität des Niederschlages mit dem Geiger-Müller-Zähler gemessen. Verf. diskutiert die Tatsache, daß der Prozentsatz an assimilierbarem Phosphor des ursprünglich vorhandenen Phosphats mit der Menge an zugesetztem Phosphat abnimmt.

[1] Ann. Sperimentaz. agrar. **13**, 107—117 (1959). Chem.-Landwirtsch. Untersuch.-Station, Turin (Italien). MARGOT ZIMMERMANN

Die Bestimmung von Simazin (2-Chlor-4,6-bis-[monoäthylamino]-1,3,5-triazin), einem Unkrautvertilgungsmittel, *in Erdproben* führt W. VAN DER ZWEEP[1] sowohl chemisch als auch biologisch durch. Als chemische Methode wird eine Vorschrift der Firma Geigy benützt, deren Einzelheiten jedoch nicht angeführt werden. Der biologische Test gründet sich auf den Einfluß des Simazins auf das Sproßwachstum von Roggenpflanzen während 12 Tagen bei 18—20° C und 16 Std Licht.

[1] Meded. Landbouwhogeschool Gent **23**, 1000—1009 (1958). L. ACKER

---

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Einen allgemeinen Überblick über die Verwendung von radioaktiven Isotopen in der analytischen Chemie, besonders im Hinblick auf *pharmazeutische Probleme*, geben J. GILLIS und J. HOSTE[1], wobei drei Anwendungsmöglichkeiten unterschieden werden. 1. Als *radioaktive Indicatoren* dienen die Isotopen zur Untersuchung der Mitfällung, der Absorption, der Stabilität von Komplexen, zur Bestimmung der Löslichkeit sehr schwer löslicher Stoffe und des Verteilungskoeffizienten zwischen zwei Flüssigkeiten. — 2. Die *Verdünnungsanalyse* kann angewandt werden, wenn ein Stoff im Gemisch mit chemisch ähnlichen Stoffen bestimmt werden soll, z. B. in der organischen Chemie und Biochemie, wie etwa Gemische von *Aminosäuren, Fettsäuren, Phosphatiden*, von *Vitamin* B_{12} in pharmazeutischen Präparaten, von *Penicillin* G in *Penicillingemischen*. Die Isotopen können dabei auch durch Bestrahlung künstlich erzeugt werden, wobei meist eine höhere Aktivität erreicht wird. — 3. Die *Aktivierungsanalyse* eignet sich zur Bestimmung kleiner Mengen von Metallen, wobei *pharmazeutisch* die *toxikologisch wichtigen Elemente Tl, Hg, As, Sb* und die *Spurenelemente Co, Mn, Zn, Cu, Mo* und *V* interessieren. Bei dem Verfahren wird die Substanz im Reaktor mit langsamen Neutronen bestrahlt. Durch Messung der γ-Strahlenaktivität unter Berücksichtigung der Halbwertszeit kann das Element

bestimmt werden. — Schließlich werden noch die Fehlermöglichkeiten besprochen und Abbildungen von einem Spektrometer für γ-Strahlen und von einem kleinen Reaktor gebracht.

[1] J. Pharmac. Belgique. N. S. **13**, 326—338 (1958). Univ. Gent (Belgien).
G. Denk

Zur Bleibestimmung in Arzneimitteln empfehlen E. Popper, L. Popa, V. Junie und L. Roman[1] ihr bereits früher[2] beschriebenes Verfahren, das auf der Fällung mit *2-Mercapto-5-anilino-1,3,4-thiodiazol* und Wägung des entstandenen Niederschlages beruht. Wegen des günstigen Umrechnungsfaktors und der Unlöslichkeit des Niederschlages ist das Verfahren genau und empfindlich. Blei kann bis zu der Verdünnung 6 μg Pb/ml bestimmt werden. — *Bestimmung in neutralem Bleiacetat.* Man löst 0,1—0,2 g Probe in 10 ml mit Essigsäure angesäuertem Wasser, fällt heiß mit der erwärmten Reagenslösung (1 g/100 ml Alkohol), läßt 20 min auf dem Wasserbad stehen, filtriert durch einen Filtertiegel, wäscht zuerst mit warmem 40%igem Alkohol, dann mit je 3—5 ml reinem Äthanol und reinem Äther, trocknet im Vakuum und wägt. Die Fehler sind kleiner als $\pm 0{,}3\%$. — Zur *Bestimmung in Blei(II)-oxyd* löst man 0,05—0,1 g Probe in 2—3 ml 30%iger Essigsäure, verdünnt mit 7—8 ml Wasser und behandelt weiter wie oben. — *Zur Bestimmung in der Lösung von basischem Bleiacetat* versetzt man 2 ml Lösung mit 0,5 ml Essigsäure und füllt im 200 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf. Zur Pb-Bestimmung werden 5—15 ml entnommen. — *Bleibestimmung in Bleipflaster* (Emplastrum Plumbi). Man versetzt 0,1 -0,4 g Probe im Platintiegel mit etwa der 10fachen Menge eines Gemisches von Kaliumnitrat und Natriumcarbonat (1:10), erhitzt bis zur Zerstörung der organischen Substanz und bringt dann zum Schmelzen. Nach dem Erkalten löst man vorsichtig in konz. Essigsäure, erwärmt auf dem Wasserbad, bringt auf ein Volumen von 15—20 ml und verfährt weiter wie oben.

[1] Farmacia (Bucureşti) **6**, 423—430 (1958) [Rumänisch]. (Mit franz., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Fakultät f. Pharm. Cluj (Rumänien). — [2] Popper, E., V. Junie u. L. Popa: Studii Cercetări Chim. (Cluj) **7**, 89 (1956); vgl. diese Z. **164**, 261 (1958).
A. Kurtenacker

Zur Bestimmung des Chromgehaltes in chirurgischem Nahtmaterial (Catgut) empfehlen E. R. Hoffmann und M. G. Comfort[1] die Mineralisierung mit Kaliumperoxydisulfat, Oxydierung des Chroms mit Hypobromit und Farbbildung mit s-Diphenylcarbazid (1,5-Diphenylcarbohydrazid) bei p_H 1,1. — *Arbeitsweise.* Von dem zerkleinerten, getrockneten Catgut verteilt man 3—10 mg auf dem Boden eines Tiegels und bedeckt es mehrere Millimeter hoch mit 400—800 mg Kaliumperoxydisulfat. Mit Unterbrechungen wird vorsichtig zur Rauchentwicklung erwärmt. Dann wird zur Rotglut erhitzt. Die Gesamterhitzungszeit beträgt 3 min. Der warme Tiegel wird in einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben gegeben und der Inhalt unter Kochen in 4 ml Wasser gelöst. Nach Abkühlung unter der Wasserleitung gibt man mit einer Glasspritze 2 ml Natriumhypobromitlösung (hergestellt aus 7 ml gesättigtem Bromwasser zu 100 ml 1 n Natronlauge) zu und kocht auf. Nach erneutem Abkühlen setzt man einige Tropfen 20%ige Schwefelsäure zur Bromentwicklung zu. Danach wird mit 1—2 Tr. 1,2%igem Phenolwasser der Bromüberschuß entfernt. Nach Überführung in einen 100 ml-Meßkolben wird mit Pufferlösung (7,46 g KCl, 780 ml 0,2 m Salzsäure auf 2 l aufgefüllt, p_H 1,1) nachgewaschen. Nun werden 5 ml Diphenylcarbazid-Reagenslösung (4 g Phthalsäureanhydrid werden in 100 ml 95%igem Äthanol unter Erwärmung gelöst; zur heißen Lösung werden 250 mg Diphenylcarbazid zugegeben, es wird schnell abgekühlt und in dunkler Flasche aufbewahrt; die Lösung ist nur einige Tage haltbar) zugegeben, die Zeit notiert, gemischt und mit der Pufferlösung auf 100 ml aufgefüllt. Gegen Wasser wird die

Absorption bei 542 mμ mit einer Spaltbreite von 0,026 mm in der 1 cm-Zelle gemessen. Man beobachtet die Änderung der Färbung 15 min lang. Zur Eichung dient eine Vergleichslösung, die durch Lösen von 9 mg Kaliumdichromat in 100 ml Wasser hergestellt wird. Von dieser Lösung werden 1, 2 und 3 ml in 100 ml-Meßkolben mit der Pufferlösung verdünnt, mit 5 ml Reagenslösung versetzt und wie oben auf 100 ml aufgefüllt.

[1] Microchemic. J. **2**, 263—275 (1958). Ethicon Inc., Somerville, N. J. (USA).
B. Rossmann

Folgendes spektrophotometrische Verfahren zur Bestimmung von Meprobamat (M) rein oder in pharmazeutischen Zubereitungen haben G. Lagrange und J. J. Thomas[1] ausgearbeitet: Man beschickt ein mit Schliffstopfen versehenes Reagensglas mit 1 ml einer 1—10 mg M enthaltenden acetonischen Lösung, gibt 4 ml 20% reines Äthanol enthaltende, analysenreine konz. Salzsäure zu, indem man diese in Anteilen zu je 0,5 ml unter ständigem Umschütteln und Kühlen mit Wasser aus einer Mikrobürette zutropfen läßt. Dann versetzt man die Mischung mit 0,1 ml einer 0,5%igen äthanolischen Furfurol (p.a.)-Lösung und hält den Ansatz während 40 min bei 20° C im Dunkeln. Nach der Vorbereitung einer Blindprobe mit den gleichen Reagentien ermittelt man die Extinktion beider Lösungen bei 550 mμ in einer 1 cm-Küvette (Standardkurve im Original). Aus *pharmazeutischen Zubereitungen* isoliert man das in Mischung mit anderen Therapeutica, wie *Luminal, Soventol, Reserpin, Phenacetin* u.a. vorliegende M durch dreimalige Extraktion mit je 10 ml Essigsäureäthylester, filtriert die Auszüge in einen 50 ml-Meßkolben und füllt mit dem gleichen Lösungsmittel bis zur Marke auf. Einen aliquoten Teil dieser Lösung dampft man zur Trockne ein und verfährt mit dem Rückstand wie beschrieben. Die Höchst-Fehlergrenze beträgt —3,3%.

[1] J. Pharmac. Belgique, N. S. **13**, 402—408 (1958). Univ. Brüssel (Belgien).
K. Söllner

Für die Analyse von Gemischen ungesättigter Barbitursäurederivate (BS) oder Mischungen solcher mit Thiobarbituraten (TS) bedient man sich nach S. de Tiège-Robinet und C. L. Lapière[1] deren Hydrierung bzw. Entschwefelung mittels Raney-Nickel. — *Arbeitsweise.* Man löst eine, etwa einem Millimol des BS-TS-Gemisches entsprechende Menge der Analysensubstanz in 12 ml Äthanol (Ä), gibt etwa 2 ml Raney-Nickel zu und hält 30 min lang unter Rückfluß im Sieden. Nach dem Absetzen des Nickels filtriert man durch eine Glasfritte G 3 in einen tarierten Erlenmeyer und wäscht 4mal durch Dekantieren mit Ä nach. Die vereinigten Ä-Lösungen (A) bewahrt man auf. Das im Kolben verbliebene Nickel versetzt man vorsichtig mit kleinen Anteilen von 8 n Salzsäure, insgesamt 15 ml, gibt 20 ml Wasser zu und dekantiert. Ebenso wäscht man die Fritte mit Salzsäure nach. Nach dem Abgießen der sauren Lösung wäscht man das Nickel mit 1 ml Ä, dann mit 5 ml Äther, gibt die Waschflüssigkeiten zu der sauren Lösung und schüttelt diese 8mal mit je 20 ml Äther aus. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat bringt man die Ätherauszüge zu der Lösung A, dampft die Lösungsmittel zuletzt im Vakuum ab und trocknet den Rückstand bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz. Nachdem man ihn in 5 ml 10%iger Natronlauge aufgenommen und mit 15 ml Wasser verdünnt hat, schüttelt man die alkalische Lösung 7mal mit 20 ml einer Chloroform-Isopropanolmischung (3:1) (C-I) aus, dampft die über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge ab und trocknet den Rückstand bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz. Zur Reinigung des etwas gelblich gefärbten und etwas mehr als der Theorie entsprechend wiegenden Rückstandes löst man ihn in 10 ml C-I, läßt die Lösung eine 5 cm hohe und 1 cm starke Aluminiumoxydsäule passieren und wäscht das Absorptionsmittel mit 25 ml C-I nach. Auch der beim Abdampfen dieses Eluates

verbleibende Rückstand wird bei 100°C bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet. Seine alkalische Lösung schüttelt man nach dem Ansäuern 2mal mit je 20 ml und 3mal mit je 10 ml Äther aus, trocknet die vereinigten Extrakte, bringt sie bei 100°C zur Konstanz und titriert sie mit 0,1 n Natronlauge gegen Thymolphthalein. Durch dieses Verfahren wird es ermöglicht, BS oder TS, deren R_f-Werte nahe beieinander liegen, papierchromatographisch zu trennen, da die R_f-Werte ihrer Hydrierungsprodukte größere Unterschiede zeigen.

[1] J. Pharmac. Belgique, N. S. **13**, 437–442 (1958). Univ. Lüttich (Belgien).
K Söllner

Die nichtwäßrige Titration von Veronal-Natrium (1), Luminal-Natrium (2), PAS-Natrium (3), Natriumsalicylat (4), Saccharin-Natrium (5) und Natriumbenzoat (6) beschreiben M. Rink, R. Lux und E. Franken[1]. *Reagentien.* I. *Wasserfreier Eisessig.* Man versetzt 1000 g Eisessig p.a. „Merck" mit 285 g Acetanhydrid und läßt 48 Std lang stehen. II. 0,1 *n Perchlorsäurelösung.* Man verdünnt unter ständigem Kühlen 14,3 g 70%ige Perchlorsäurelösung mit 200 ml I, gibt 31 g Acetanhydrid zu, füllt mit I auf 1000 ml nach, läßt 24 Std stehen, füllt wieder mit I bis zur Marke nach und stellt die Lösung ein (siehe unten). III. *Fettblau-B-Lösung.* Man löst 0,5 g Fettblau B (Ciba) in 100 ml I. *Einstellung von II.* Man wägt etwa 0,4 g Kaliumhydrogenphthalat genau, löst es in der Wärme in 20 ml I, gibt 2 Tr. III zu und titriert mit II bis zum Farbumschlag nach Violett. Alle Reagentien müssen luftdicht verschlossen aufbewahrt werden. — *Ausführung.* Man löst je etwa 0,2 g *1–5*, genau gewogen, in 10 ml I, erforderlichenfalls unter Erwärmen, gibt nach dem Erkalten der Lösung 2 Tr. III zu und titriert mit II über Violett nach Rosa. 1 ml II entspricht 20,61 mg 1, 25,41 mg 2, 17,51 mg 3, 16,00 mg 4 und 20,52 mg 5. *Bestimmung von 6.* Man löst 0,15 g 6, genau gewogen, unter Erwärmen in 100 ml I, gibt nach dem Erkalten zur Stabilisierung des Indicators 10 ml nach Zusatz von III mit II auf Rosa titrierte 3%ige Quecksilber(II)-acetatlösung in I und 2 Tr. III zu und titriert mit II über Violett bis Rosa. 1 ml II entspricht 14,40 mg 6.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **99**, 157–158 (1959). Univ. Bonn. K. Söllner

Den Nachweis von N-Methyl-α-phenylsuccinimid oder Phensuximid mit bekannten Farbreaktionen bespricht E. Mativa[1]. Auf dieser Grundlage entwickelt er eine einfache Reaktion, die den Nachweis von weniger als 25 μg gestattet. Dazu werden einige Zehntel Milligramme Probe mit rauchender Salpetersäure versetzt, im Wasserbad zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 10 ml Aceton aufgenommen. Nach Zugabe von 1 ml 30%iger Natronlauge schüttelt man kräftig um. Das Aceton färbt sich stark violett. *Atropin* gibt die gleiche Reaktion und *Codein* stört durch eine Gelbfärbung. Prominal, Luminal und Diphantoin geben keine Reaktion. Mit dieser Reaktion, die auf einer Ringöffnung beruht, ist eine quantitative Bestimmung möglich, wenn die Extinktion bei 518 mμ gegen eine Blindprobe gemessen wird. Außerdem sind quantitative Bestimmungen durch Titration möglich, indem man etwa 0,2 g Phensuximid in 12,5 ml Alkohol löst, mit Wasser auf 50 ml auffüllt, dann 25 ml 0,1 n Natronlauge zugibt und mit 0,1 n Salzsäure zurücktitriert; Phenolphthalein wird als Indicator verwendet. Die Brauchbarkeit einer fluorimetrischen Methode nach Glatzko u. Mitarb.[2] wird besprochen. Auch die Atropinbestimmungsmethode mit der Reaktion nach Vitali-Morin ist auf Phensuximid anwendbar.

[1] J. Pharmac. Belgique, N. S. **13**, 417–425 (1958). — [2] Glatzko, A. J., W. A. Dill, L. M. Wolf u. Ch. A. Miller: J. Pharmacol. exp. Therapeut. **111**, 413 (1954); vgl. diese Z. **150**, 148 (1956). B. Rossmann

Zur polarographischen Bestimmung von Methylsalicylat verwenden V. D. Bezuglyj und V. N. Dmitrieva[1] als Grundelektrolyt 0,5 n Lösungen von $(CH_3)_4NJ$ und $(CH_3)_4NOH$ in Methanol-Wassergemischen. Als Standardlösung dient 0,1 m Methylsalicylatlösung in 92%igem Methanol mit dem Halbstufenpotential $E^1/_2 = -2{,}02$ V. Die Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration des Salicylats ist linear. Die Reduktion des Methylsalicylats an der Quecksilbertropfelektrode ist irreversibel. In schwachsauren und neutralen Lösungen ändert sich das Halbwellenpotential nicht, in alkalischen erniedrigt es sich auf $-2{,}18$ V. Die maximale relative Abweichung beträgt $\pm 2\%$. Das Verfahren wurde mit Erfolg zur Methylsalicylatbestimmung in „Ingaphen" (Gemisch von 58,9% Phenamin, 26,7% Eukalyptusöl und 19,4% Methylsalicylat) angewendet.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1446—1447 (1958) [Russisch]. Werk f. zahnärztliches Material, Charkov (UdSSR). O. Gautsch

Ein colorimetrisches Verfahren für den Nachweis und die Bestimmung von Promazin (PR) in pharmazeutischen Präparaten sowie für die Unterscheidung und gleichzeitige Bestimmung von Chlorpromazin (CP) und Promethazin (PM) hat L. Cavatorta[1] ausgearbeitet. — *Arbeitsweise. Bestimmung von PR, CP oder PM.* Man fügt zu einer Mischung von 5 ml Pufferlösung von p_H 2 (siehe unten) und 1 ml der wäßrigen, 50—150 μg der zu bestimmenden Substanz enthaltenden Lösung 0,5 ml Palladiumchloridreagens (Lösung von 50 mg Palladium(II)-chlorid zu 50 ml in Salzsäure), füllt mit Wasser auf 7 ml auf, schüttelt die Mischung intensiv um und ermittelt nach 15 min die Extinktion des entstandenen roten Farbstoffes bei 500 mμ in einer 1 cm-Küvette mit einem Beckman-Spektrophotometer DU gegen den Leerwert des Gemisches der Reagentien. Durch Vergleich mit einer Eichkurve, die durch analoge Behandlung von Standardlösungen von PR, CP bzw. PM aufgestellt wurde, läßt sich die Menge der vorgelegten Substanz ermitteln. — *Bestimmung von CP und PM durch Extraktion mit Äthylacetat.* Man versetzt in einem Schütteltrichter 5 ml Pufferlösung und 0,5 ml Pd-Reagens mit 1 ml einer 50—150 μg CP oder PM enthaltenden wäßrigen Lösung, schüttelt 10 mal durch, fügt 10 ml Essigsäureäthylester zu, schüttelt nochmals 10 mal kräftig durch und entfernt nach völligem Absitzen die wäßrige Schicht. Dann schüttelt man die organische Phase mit 5 ml 1 n Salzsäure aus und liest nach deren Abtrennung nach 5 min bei 440 mμ die Extinktion der Essigesterphase gegen einen Blindansatz der analog behandelten Reagentien ab und vergleicht mit den sinngemäß hergestellten Eichkurven. — *Bestimmung von PM mittels Quecksilbersulfat-Reagenslösung* (5 g gelbes Quecksilberoxyd in einer Mischung von 80 ml konz. Schwefelsäure und 20 ml Wasser gelöst). Man gibt zu 1 ml des Reagenses 1 ml einer wäßrigen, 50—100 μg PM enthaltenden Lösung, erhitzt 10 min lang im siedenden Wasserbad, kühlt und füllt mit Wasser auf 5 ml auf. Nach 10 min bestimmt man die Intensität der entstandenen Rotfärbung bei 500 mμ gegen einen Blindansatz (Tabellen im Original). — *Pufferlösung, p_H 2.* Man löst 10 g Natriumacetattrihydrat in 50 ml Wasser, versetzt die Lösung mit 80 ml 1 n Salzsäure und füllt mit Wasser auf 200 ml auf. Der p_H-Wert beträgt $2 \pm 0{,}1$.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **11**, 49—53 (1959). Lepetit S. p. A., Mailand (Italien). K. Söllner

Für den Nachweis von Histamin (I), N-Dimethylhistamin (II), N-Acetylhistamin (III), weitere Histaminderivate und Acetylcholin in Blattauszügen von Spinacia oleracea haben W. Appel und E. Werle[1] ein Verfahren unter Zuhilfenahme von Ionenaustauschern und Papierchromatographie ausgearbeitet. Die Extraktion des frischen, zerkleinerten Untersuchungsmateriales führt man

entweder mit kaltem Methanol und anschließend mit 0,1 n Salzsäure oder mit einer kaltgesättigten (4%igen) basischen Bleiacetatlösung oder mit 0,1 n Salzsäure durch. Nach der Reinigung und Konzentrierung der Auszüge läßt man diese Austauschersäulen von Amberlite IRC-50/XE-64 in H-Form passieren, wodurch die Auftrennung der Inhaltstoffe in mehrere Fraktionen erfolgt (Diagramme im Original). Daraufhin trennt man diese Fraktionen papierchromatographisch auf, wofür sich die folgenden Fließmittelsysteme bewährt haben: a) n-Butanol, mit 5%igem Ammoniak gesättigt, für die Trennung von I, II und III + *Hydroxyhistamin* (IV); b) n-Amylalkohol/Methanol/10%iges Ammoniak (70:20:10) zur Trennung von I, II, *Monomethylhistamin* (V), III, IV und Trimethylhistamin; c) Collidin, mit 5%igem Ammoniak gesättigt zur Trennung von III und IV neben I; d) n-Butanol/Eisessig/Wasser (60:20:20) für I und III; e) n-Butanol/Eisessig/Wasser (80:20:20) für die Trennung der Imidazolamine von Aminosäuren (R_f-Werte-Tabelle im Original). Die Identifizierung der Komponenten wird mit der Diazoreaktion vorgenommen. Das Original enthält umfangreiche experimentelle Angaben.

[1] Arzneimittel-Forsch. **9**, 22—26 (1959). Univ. München. K. Söllner

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Phenylbutazon (3,5-Dioxo-1,2-diphenyl-4-n-butylpyrazolidin, I) in pharmazeutischen Zubereitungen haben M. Deffner und A. Issidorides-Deffner[1] ausgearbeitet. — *Verfahren.* Man versetzt 1 ml einer Lösung von 0,25 mg I in wasserfreiem Alkohol (A) in einem 25 ml-Meßkolben mit je 1 ml einer 0,25%igen Lösung von $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in A und einer 0,5%igen Lösung von α, α'-Dipyridyl in A, füllt mit A bis zur Marke auf und bestimmt 20 min nach dem Eisenzusatz die Extinktion des Ansatzes bei 520 mμ gegen den Leerwert der Reagentien. Die Reaktion entspricht bei vorliegenden Mengen von 5 –30 μgI/ml dem Beer-Lambert-Gesetz. Von I-haltigen Tabletten pulvert man 10—20 Stück (entsprechend 100—200 mg I), suspendiert das Pulver in Wasser und schüttelt mehrmals mit Benzol aus. Die vereinigten Benzolauszüge füllt man auf ein bestimmtes Volumen auf, verdünnt einen aliquoten Anteil mit A, bis die Lösung etwa 25 mg I/ml enthält und verfährt wie beschrieben. Injektionslösungen, die Salze von I enthalten, säuert man an, schüttelt die Lösung mit Benzol erschöpfend aus und verfährt analog. Enthalten Tabletten neben freiem I noch dessen Calciumsalz, so schüttelt man die Suspension des Pulvers in Wasser zuerst erschöpfend mit Benzol aus, wodurch man das freie I erhält, säuert dann die wäßrige Aufschlämmung an und extrahiert wieder mit Benzol, wodurch der als Salz gebundene I-Anteil erfaßt wird.

[1] Chim. analytique **40**, 460—462 (1958). Vitarine Greece Co., Cholargos-Athen (Griechenland). K. Söllner

Zur Bestimmung von 1,2,5-Trimethyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäureäthylester-hydrochlorid (Promedol) und von 1-Methyl-4-(3-hydroxyphenyl)-4-piperidyläthylketon-hydrochlorid (Cliradon) haben J. Vacek und L. Tyrolová[1] die chromatographische Ionenaustauschmethode unter Anwendung des Anionenaustauschers Amberlite IRA-400 benutzt. *Die Bestimmung von Promedol* erfolgt im wesentlichen nach A. Fischer[2], indem man eine Lösung von 100 mg Probe in 30 ml 80%igem Äthanol mit 10 g Amberlite IRA-400 in der OH^--Form auf 45° C erwärmt, dann 4 mal mit je 20 ml 80%igem Äthanol eluiert und im Eluat titriert. Die wäßrige 50 mg-%ige Lösung von Dimedol besitzt ein Absorptionsmaximum bis 257 mμ. — *Bestimmung von Cliradon.* 50 ml einer Lösung mit 100—600 mg Cliradongehalt werden mit 1 ml 1%iger Lösung von Sulfanilsäure in 2 n Salzsäure und mit 1 ml 5%iger $NaNO_2$-Lösung gemischt; nach 15 min versetzt man

mit 3 ml 20%iger Natriumcarbonatlösung und mit 10 ml 80%igem Weingeist, mischt und füllt mit Wasser auf 50 ml auf. Nach 20 min wird die Farbintensität mit dem Pulfrich-Photometer (Lichtfilter S 47) gemessen. Cliradon wird auf einer Säule von Amberlite IRA-400 fest gebunden. Zur Eluierung von 100 mg Cliradon werden etwa 200 ml 1 n Salzsäure benötigt. Cliradon kann mit Hilfe des Ionenaustauschers von anderen strukturell verwandten Narcoticis, die keine freie Phenolgruppe enthalten (z.B. Promedol) getrennt werden. Man läßt dazu die Lösung der beiden Stoffe in 80%igem Äthanol durch die Säule von Amberlite-400 in der OH^--Form mit der Geschwindigkeit 2—$2^1/_2$ ml/min fließen und bestimmt Promedol im Durchlauf. Dann eluiert man Cliradon mit 1 n Salzsäure und bestimmt es im Eluat colorimetrisch.

[1] Československ. Farmac. **7**, 564—566 (1958) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. Arzneimittelkontrolle Prag. — [2] Dtsch. Apotheker-Ztg. **1957**, 23.

Z. Stejskal

Zur Identifizierung von Arbutin und Hydrochinon in Pflanzen beschreiben G. Rácz und V. Blazsek[1] ein rundpapierchromatographisches Verfahren, mit dem Arbutin in verschiedenen Organen des *Birnbaums* sowie in den Blättern der *Preiselbeere* nachgewiesen werden kann. Die Blätter der Heidelbeere haben sich als frei von Arbutin, die der Preiselbeere als frei von Hydrochinon erwiesen. — *Ausführung.* 1 g frisches Pflanzenmaterial (bzw. 0,2—0,4 getrocknete Probe) wird 1 min mit 7 ml (5 ml) 96grädigem Alkohol zum Sieden erhitzt, um die Enzyme zu inaktivieren. Man bringt die Masse mit 2,6 ml (1,8 ml) Wasser in ein Zentrifugierrohr und erhält so eine Alkoholkonzentration von etwa 70%. Man stellt dann für 5 min in Wasser von 50° C, zentrifugiert und gießt die Lösung ab. Nach Zugabe von 5 ml (2,5 ml) 70%igem Äthanol wird durchgeschüttelt und die Extraktion wie angegeben wiederholt. Aus den vereinigten Extrakten wird der Alkohol (am besten bei Raumtemperatur) verdampft. Die verbleibenden 4 ml (2 ml) Lösung werden mit Äthanol auf 5 ml (2,5 ml) gebracht und bei Auftreten eines Niederschlages erneut zentrifugiert. Von dieser Lösung bringt man 4—5 μl auf den Startpunkt eines Rundfilters von 15 cm ⌀ (Schl. & Sch. Nr. 589[3]) und chromatographiert in bekannter Art. Als Lösungsmittel dient 15%ige Essigsäure, die Laufzeit beträgt 120—150 min. Die Entwicklung der Flecken erfolgt am besten mit diazotierter Sulfanilsäure und Kaliumhydroxyd[2]. 0,3 μg Arbutin können noch erkannt werden. Die R_f-Werte sind 0,76 für Hydrochinon, 0,91 für Arbutin.

[1] Farmacia (Bucureşti) **6**, 443—450 (1958) [Rumänisch]. (Mit franz., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Medico-pharm. Inst. Tg. Mureş (Rumänien). — [2] Horák, P.: Československ. Farmac. **5**, 149 (1956); vgl. diese Z. **155**, 312 (1957).

A. Kurtenacker

Neue Farbreaktionen für die Identifizierung und colorimetrische Bestimmung von Diosgenin (Dg) und Tokorogenin (Tg), die steroiden Sapogenine von Dioscorea-Arten, fanden M. Yamagishi und I. Nakamura[1]. Beim Erwärmen von Dg, in einer nitrobenzolischen Lösung von Antimontrichlorid unter Zusatz von wasserhaltigem Methanol tritt eine Orangerotfärbung auf. Tg gibt beim Erwärmen mit phenolischer $SbCl_3$-Lösung eine rötlichviolette Färbung, während Dg nicht reagiert. Beide Farbstoffe, deren Absorptionsspektren und Standardkurven im Original enthalten sind, entsprechen dem Beer-Lambert-Gesetz und können somit für die colorimetrische Bestimmung beider Sapogenine herangezogen werden.

[1] J. pharmac. Soc. Jap. **78**, 1068—1071 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Takeda Pharmac. Ind., Ltd. (Japan).

K. Söllner

Alkaloide. *Für die Bestimmung von Coffein in seinen pharmazeutisch verwendeten Verbindungen sowie in Kaffee und seinen Zubereitungen* schlägt K. PFANDL[1] die Verwendung einer Aluminiumoxydsäule vor. — *Arbeitsweise.* In eine nach unten ausgezogene, mit einem Wattebausch verschlossene Glasröhre von 15 mm ⌀ und 500 mm Länge füllt man unter Klopfen an die Glaswand 15 g basisches Aluminiumoxyd, Aktivitätsstufe I der Fa. Woelm, Eschwege. Auf die Spitze der Säule bringt man die Lösung von etwa 0,01 g Coffeinum purum anhydricum, genau gewogen, in 5 ml 60 Gew.%igem Alkohol unter leichtem Erwärmen gelöst. Man spült das Lösegefäß mit 10 ml Chloroform aus, bringt dieses nach Versickern der alkoholischen Coffeinlösung ebenfalls auf die Kolonne und eluiert mit weiteren 30 ml Chloroform. Nach dem völligen Abdampfen des Chloroforms trocknet man den Rückstand bei 105°C zur Gewichtskonstanz und wägt das Coffein, das zu 98—100% der eingesetzten Menge zurückgewonnen wird. Auf die gleiche Weise verfährt man mit 0,03 g *Coffeinum citricum* oder *Coffeinum-Natrium salicylicum*, mit 0,025 g *Coffeinum-Natrium benzoicum* oder mit 0,02 g *Coffeinum benzoicum*. — Als Modellversuch für die Coffeinbestimmung in *Kaffee-Präparaten* löst man 0,015 g wasserfreies Coffein unter Erwärmen in 5 ml 60%igem Alkohol und verfährt wie oben beschrieben, aber unter Verwendung von 40 ml Äther-Chloroform 1:2 als Eluiermittel. Den Abdampfrückstand des Eluates löst man wieder in 5 ml 60%igem Alkohol und chromatographiert über eine zweite Aluminiumoxydsäule unter Eluierung mit 40 ml Chloroform. Nach der gleichen Technik verfährt man bei der Bestimmung des Coffeingehaltes von Coffea Urtinktur, von der man 5 g zur Bestimmung einsetzt. Von einer Kaffee-Abkochung 1:20 dampft man 15 g auf 1 ml ein, verdünnt nach dem Erkalten mit 4 ml 90 Gew.%igem Alkohol und verfährt wie beschrieben. Von Neskaffee wägt man 0,2 g ein, löst in 1 ml heißem Wasser, verdünnt nach dem Erkalten mit 4 ml 90%igem Alkohol und verfährt wie bei der Kaffee-Abkochung.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **99**, 141—143 (1959). Fa. Chem.-pharmaz. Fabrik, Müller, Göttingen. K. SÖLLNER

Ein spektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Morphin (M) in pharmazeutischen Präparaten und in Opium hat H. J. VAN DER POL[1] ausgearbeitet. — *Ausführung.* Man pipettiert 5 ml einer in 1 ml etwa 20 mg M enthaltenden *Lösung* in einen 100 ml-Meßkolben und füllt bis zur Marke mit dest. Wasser auf. Von dieser Verdünnung bringt man 5 ml in einen 50 ml-Meßkolben, fügt 40 ml Methanol und 1 ml 5 n Essigsäure zu und ergänzt mit Methanol bis zur Marke (A). Eine zweite Probe von 5 ml bereitet man auf die gleiche Weise unter Zusatz von 1 ml 4 n Natronlauge anstatt 5 n Essigsäure vor (B). Nun bestimmt man die Extinktion der Lösung B gegenüber Lösung A als Standard bei 301 mμ in einer 10 ml-Küvette (= D) mit einem Unicam S. P. 500 Spektrophotometer. Nach der Gleichung: $10^6 \cdot D/8525 = \%$ wasserfreies M läßt sich der Gehalt des Analysenmaterials an M berechnen. — Von *Opium* mischt man eine 20 mg M entsprechende Menge (G) mit 200 mg gepulvertem Calciumhydroxyd, setzt 1 ml dest. Wasser zu, mischt kräftig, bis die Anreibung die Konsistenz von steifgeschlagenem Eiweiß hat, läßt von da ab 30 min lang stehen und fügt unter Abspülen des Pistills 10 ml dest. Wasser zu. Nach Zusatz von 0,5 g reiner Diatomeenerde und gutem Durchmischen überführt man den Opiumbrei mittels kleiner Mengen von Wasser quantitativ auf die Spitze einer Säule mit 18 mm ⌀ von 10 g Aluminiumoxyd nach Brockmann, das 4—5mal mit je 80—90 ml dest. Wasser gewaschen worden war. Man legt einen mit 1 ml 1 n Essigsäure beschickten Meßkolben von 50 ml Inhalt vor und eluiert die Säule mit einem Tempo von 0,7 ml/min unter fortwährendem Aufbringen kleiner Wassermengen auf die Spitze der Säule. Nach Durchlauf von 50 ml mischt man das

Eluat, entnimmt dem Meßkolben 2 mal 5 ml Lösung, die man wie A und B behandelt und ermittelt wieder die Differenz der Extinktionen von B und A gegenüber einem Leerwert mit den Reagentien. Die Formel: $5 \cdot 10^5 \cdot D/85{,}25 \cdot G$ ergibt den %-Gehalt an wasserfreiem M in Opium (UV-Absorptionsspektren und Tabelle im Original).

[1] J. Pharmac. Belgique, N. S. **13**, 426—436 (1958). N. V. Koninkl. Pharmac. Fabrieken, Meppel (Holland). K. Söllner

Zur Unterscheidung von Mikrogrammengen der optischen Isomeren von 3-Methoxy-N-methylmorphin gibt E. G. C. Clarke[1] das folgende einfache Verfahren an. Unter Verwendung der Technik von E. G. C. Clarke und M. Williams[2] bringt man 1 Mikrotropfen 5%ige Natriumcarbonatlösung mit 1 Mikrotropfen einer Lösung von 1 Teil der racemischen Form von 3-Methoxy-N-methylmorphin („Racemorphan") in 100—500 Teilen 1%iger Salzsäure zusammen. Innerhalb $^1/_2$ Std erscheinen Büschel von kleinen Kristallblättchen. Unter den gleichen Bedingungen geben die (+)- und (−)-Isomeren („Dextromethorphan" und „Laevomethorphan") nur amorphe Niederschläge, die auch nach 48stündigem Stehen nicht kristallisieren. Zur Unterscheidung der (+)- und (−)-Formen versetzt man 1 Mikrotropfen der zu untersuchenden Lösung mit 1 Mikrotropfen 1%iger Lösung des (−)-Isomeren und fügt davon 1 Mikrotropfen der 5%igen Na_2CO_3-Lösung zu. Enthält die zu untersuchende Lösung nur das (−)-Isomere, so entsteht ein amorpher Niederschlag, ist aber das (+)-Isomere vorhanden, so bilden sich die Kristalle der racemischen Form. Auf die gleiche Art kann umgekehrt das (−)-Isomere festgestellt werden, nur dient hier eine gesätt. Lösung von Trinitrobenzoesäure als Reagens, mit der Kristallrosetten von Racemethorphan entstehen. In 0,1 µl Lösung kann noch 0,2 µg Isomeres nachgewiesen werden.

[1] J. Pharm. (London) **10**, 642—644 (1958). Royal Veterinary Coll., London. — [2] J. Pharmacy Pharmacol. **7**, 255 (1955); vgl. diese **Z. 151**, 68 (1956).
A. Kurtenacker

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes im Mutterkorn (Secale Cornutum) benutzt J. Bayer[1] 5 g mit Petroläther entfettetes feines Pulver der Droge und gibt von einer Suspension aus 0,75 g Magnesiumoxyd und 10 ml ausgekochtem, erkaltetem Wasser soviel dazu, daß das Pulver eben naß wird, aber nicht zusammenklebt. Nach tüchtigem Verreiben im Mörser wird die Masse mit 40 ml und 2 mal mit je 20 ml peroxydfreiem Äther extrahiert und die Lösung auf 100 ml aufgefüllt. 25 ml dieser Lösung mit 25 ml Äther verdünnt, werden mit 4 mal 10 und 1 mal 5 ml 1%iger Weinsäurelösung geschüttelt. Die wäßrige Lösung, welche die gesamten Alkaloide enthält, wird unter vermindertem Druck von Äther befreit, auf 50 ml ergänzt und der gesamte Alkaloidgehalt (e_1) spektrophotometrisch[2] bestimmt. Aus 40 ml der mit Natronlauge auf p_H 5,3 ± 0,2 eingestellten weinsauren Stammlösung, werden mit 5×20 ml thiophenfreiem Benzol die wasserunlöslichen Alkaloide ausgeschüttelt und bestimmt (e_2). Aus der mit Natriumsulfat getrockneten benzolischen Lösung werden die Alkaloide der Ergotoxin- und Ergometringruppe auf einer Aluminiumoxydsäule adsorbiert und hiervon Ergotoxin mit 25 ml 1% Alkohol enthaltendem Chloroform, die zur Ergometringruppe gehörenden Alkaloide mit 25 ml 4% Alkohol enthaltendem Chloroform eluiert. Diese Lösungen werden mit je 100 ml Äther verdünnt und die Alkaloide mit 4 mal 10 und 1 mal 5 ml 1%iger Weinsäurelösung ausgeschüttelt. Nach Befreien der Lösungen von Äther werden sie auf 50 ml ergänzt und der Ergometrin- und Ergotoxingehalt (e_3 und e_4) spektrophotometrisch bestimmt. Bei Innehaltung der angegebenen Verdünnungen und Lösungsmengen wird der gesamte Alkaloidgehalt als Ergotoxin mit der Formel: $1596 \cdot e_1\,(100 - \%)/100$ mg/100 g berechnet. — Der wasserlösliche Alkaloidgehalt

wird als Ergometrin angegeben: $177{,}4 \cdot e_2\,(100 - {}^0/_0)/100$ mg/100 g; der ergotoxinartige Alkaloidgehalt beträgt: $398{,}9 \cdot e_3\,(100 - {}^0/_0)/100$ mg/100 g, der Gehalt der zur Ergometringruppe gehörenden Alkaloide $396{,}4 \cdot e_4\,(100 - {}^0/_0)/100$ mg/100 g. Hierbei bedeutet Prozent den Fettgehalt der Droge.

[1] Magyar. Kémiai Folyóirat **64**, 429—432 (1958) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Köbanyai Gyógyszerárugyár, Budapest (Ungarn). — [2] Bayer, J.: Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 197 (1957); vgl. diese Z. **162**, 220 (1958). J. Plank

Zur papierchromatographischen Bestimmung von Strychnin in Nux vomica alkalisiert man nach G. P. Briner[1] die alkaloidhaltige wäßrige Lösung mit Natronlauge, schüttelt die Alkaloide mit Chloroform aus und dampft dieses auf dem Wasserbad ab. Den Rückstand löst man in einem gemessenen Volumen Chloroform, bringt einen 60—20 μg Strychnin enthaltenden aliquoten Teil dieser Lösung auf den Startpunkt eines Whatman-Nr. 1-Papierstreifens und entwickelt über Nacht aufsteigend mit n-Butanol/n-Propanol/0,05 n Salzsäure (1:2:1 v/v) bei 20° C. Nach dem Trocknen des Chromatogramms lokalisiert man die Alkaloidflecken durch Bestrahlen mit UV-Licht, schneidet sie aus und eluiert sie mit Wasser. Das Strychninhydrochlorid bestimmt man im Beckman-Spektrophotometer Modell DU bei 255 mμ.

[1] Nature (London) **182**, 742 (1958). Univ. Melbourne, Carlton, Victoria (Australien). K. Söllner

Über die Papierchromatographie galenischer Präparate aus Semen Strychni berichten G. Kedvessy und S. Rácz[1]. — *Ausführung.* Man tränkt Whatman-Papier Nr. 4 mit 2,72%iger Kaliumdihydrogenphosphatlösung, trocknet durch Abpressen auf Filtrierpapier, beschickt die 6 cm vom unteren Rande des Papieres entfernte Startlinie mit je 0,0025 ml 0,5%iger Lösungen von Strychnin (S) und Brucin (B) in 80%igem Alkohol sowie mit je 0,015 ml Tinctura Strychni DAB 6 bzw. einer 3%igen filtrierten Lösung von Extractum Strychni sicc. in 80%igem Alkohol. Die aufsteigende Entwicklung führt man nach bekanntem Verfahren mit der oberen Phase des Systems n-Butanol—Wasser (1:1) während 16 Std bei 20 $\pm$ 3°C durch (Laufstrecke 30—32 cm), nachdem vorher die Äquilibrierung des Papieres über 12 Std mit der unteren Phase des Systems erfolgt ist. Auf dem im Luftstrom getrockneten Chromatogramm zeigt sich beim Behandeln mit Joddämpfen S als violettbrauner Fleck mit $R_f = 0{,}48—0{,}52$ und B mit gelblichbrauner Färbung bei $R_f = 0{,}32—0{,}38$ (Tabellen im Original). Im UV-Licht läßt sich bei $R_f = 0{,}40$ bis 0,42 Chlorogensäure mit intensiv blauer Fluorescenz erkennen. Diese färbt sich beim Besprühen mit einer mit 50%igem Alkohol hergestellten 2%igen Natriumnitrit- und Eisen(III)-chloridlösung grün bzw. rot. Ein weiterer, grünlichblau fluorescierender Flecken erscheint bei $R_f = 0{,}26—0{,}28$. Mit den gleichen Reagentien läßt sich die Rundfilterchromatographie der Substanzen nach bekannter Technik durchführen. Bei 30 min Äquilibrierungszeit erfolgt die Entwicklung innerhalb von 2 Std (Skizzen im Original).

[1] Arch. Pharmaz. **292**, Mitt. dtsch. pharmaz. Ges. u. pharmaz. Ges. **29**, 1—4 (1959). Med. Univ. Budapest (Ungarn). K. Söllner

M. Sahli[1] berichtet über die *papierelektrophoretische Trennung von Rescinnamin und Ajmalicin.* Letzteres ist identisch mit Py-Tetrahydroserpentin. An Modellversuchen wird die gute Trennung der beiden Alkaloide mit 5 n Essigsäure als Elektrolyt bei einer Spannung von 8 Volt/cm und 0,1 Milliamp./cm Streifenbreite nach 5stündiger Dauer gezeigt. Die Extraktion der im UV-Licht deutlich unterschiedlich fluorescierenden Zonen (Rescinnamin 4,5 cm, Ajmalicin 7,3 cm vom Startpunkt) wird für Rescinnamin mit 5 n Essigsäure, für Ajmalicin mit Methanol

durch 2stündiges Schütteln bewirkt. Die quantitative Bestimmung erfolgt dann durch Absorptionsmessung bei 300 mμ für Rescinnamin und bei 282 mμ für Ajmalicin. Am Beispiel einer Injektionslösung und von Dragees, die die beiden Alkaloide im Verhältnis 1:10 neben Theophyllin enthalten, wird die elektrophoretische Trennung nach vorhergehender Chloroformausschüttelung demonstriert. Hierbei wird der Chloroformrückstand in 2 ml eines Gemisches aus 5 n Essigsäure und Methanol (1:1) aufgenommen und für die Papierelektrophorese benutzt. Die gefundenen Werte stimmen bei der Injektionslösung gut, bei den Dragees befriedigend mit den berechneten überein.

[1] J. Pharmac. Belgique, N. S. **13**, 409—416 (1958). B. Rossmann

Für die nichtwäßrige Titration der bekanntesten Sympathicomimetica (S-M) geben R. Pohloudek-Fabini und K. König[1] folgende *Arbeitsvorschrift:* Man löst 20—100 mg der als Base, Tartrat oder Sulfat vorliegenden Analysensubstanz, erforderlichenfalls unter Erwärmen, in 15 ml wasserfreiem Eisessig (I) und titriert nach Zusatz von 3 Tr. Kristallviolettlösung (II) mit 0,05 n Perchlorsäurelösung in Dioxan (III) aus einer Feinbürette bis zum Umschlag des Indicators von Violett nach Blau. Liegt das S-M als Hydrochlorid vor, so versetzt man die Lösung des Untersuchungsmateriales in Eisessig mit 5 ml 5%iger Quecksilber(II)-acetatlösung in wasserfreiem Eisessig und verfährt wie beschrieben unter Abrechnung des Blindwertes der Titration einer Mischung von 5 ml Quecksilberlösung und 15 ml Eisessig. Das Gemisch von Base und Hydrochlorid eines S-M löst man ebenfalls in 15 ml Eisessig, titriert nach Zusatz von 3 Tr. Indicatorlösung mit Perchlorsäure und erhält so den Wert für die Base. Dann versetzt man den Ansatz mit 5 ml Quecksilberlösung, wobei die blaue Farbe des Indicators wieder in Violett umschlägt und titriert erneut. Der zweite Verbrauch an Perchlorsäure ergibt den Wert für das Hydrochlorid des S-M (Tabellen im Original). — *I.* Man versetzt analysenreinen Eisessig mit je 5,7 g Essigsäureanhydrid für je 1 g vorhandenes Wasser, destilliert nach 24stündigem Stehen fraktioniert und verwendet die mittlere Fraktion. — *II.* Man löst 0,1 g Hexamethyl-p-rosanilinhydrochlorid in 100 ml I. — *III.* Man löst 4,2 ml 70%ige Perchlorsäure p.a. zu 1000 ml in reinstem Dioxan und stellt nach bekanntem Verfahren gegen Kaliumhydrogenphthalat oder Diphenylguanidin ein (siehe Original). Dioxan reinst erhält man durch Schütteln von Dioxan mit Asbest und Filtrieren.

[1] Pharmazie **13**, 752—756 (1958). Univ. Greifswald. K. Söllner

Zur colorimetrischen Bestimmung von Tetracyclin eignet sich nach K. Seiguchi[1] die Farbreaktion mit Borsäure in konz. schwefelsaurer Lösung. Der sich hierbei bildende orangerote Chelatkomplex besitzt bei 500 mμ ein Absorptionsmaximum und erlaubt eine quantitative Bestimmung von Tetracyclinhydrochlorid im Bereich von 5—35 μg/ml. Chlortetracyclin kann, wenn auch nicht so einfach, in ähnlicher Weise bestimmt werden.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **78**, 965—969 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.] Univ. Hokkaido (Japan). H. Garschagen

4. Analyse von biologischem Material

Über einen vielfach verwendbaren Indicator für die pH-Schnellbestimmung in biologischen Flüssigkeiten berichtet J. F. Frattini[1]. Er hat für die pH-Bestimmung in *Sekreten* und *Organflüssigkeiten*, wie sie vor allem in Kliniken erforderlich ist, folgenden Indicator angewandt und beste Erfahrungen damit gesammelt: Dimethylaminoazobenzol 0,30 g, Bromthymolblau 0,20 g, Phenolphthalein 0,50 g, 96%igen reinen Alkohol 80,00 ml, dest. Wasser zu 100,00 ml.

Man mischt zunächst die trockenen Substanzen, gibt dann 30 ml Alkohol zu, mischt, fügt den Rest Alkohol zu und füllt dann zum Gesamtvolumen auf. — Die p_H-Farbskala läuft von p_H 2—10 von Rot über Lachs, Orange, Gelb, Gelbgrün, Grün, Dunkelgrün, Blaugrün-violett bis zu Violett. — Verschiedene Anwendungsmöglichkeiten in Mikro- und Makro-Methoden werden beschrieben.

[1] Rev. Asoc. bioquím. argent. **23**, 142—147 (1958). Lab. Invest. Bioquím. Direccion General de Sanidad del Ejercito Argentino. IRMGARD PFITZER

Eine röntgenographische Methode zur quantitativen Analyse verschiedener Elemente in vivo beschreibt B. JACOBSON[1]. Die Methode beruht auf Absorptionsmessungen von monochromatischen Röntgenstrahlen. Dabei ist die angewendete Strahlendosis gering, weshalb keine Schädigung des Patienten eintritt. Auf diese Weise kann der physiologische Gehalt an *Jod in der menschlichen Schilddrüse* bestimmt werden, sowie die Verteilung kleiner Mengen röntgenologischer Kontrastsubstanzen.

[1] Sience (Lancaster, Pa.) **128**, 1346 (1958). Karolinska Inst., Stockholm (Schweden). R. FRESENIUS

Die Bestimmung von Metallionen in biologischen Systemen gelingt nach J. ETTORI und S. M. SCOGGAN[1] durch spektralphotometrische Bestimmung der p_M-Werte bei 2 Wellenlängen unter Verwendung von Metallindicatoren[2]. Die Methode beruht auf der Tatsache, daß der freie Metallindicator und der gebildete Komplex in der Lösung im Gleichgewicht stehen. Mißt man nun sowohl im Absorptionsmaximum des freien Indicators als auch in dem des Komplexes, so erhält man 2 Extinktionen, deren Verhältnis ein Maß für die Menge des anwesenden Metallions ist. — Am Beispiel der *Calciumbestimmung mit Murexid* wird die Anwendbarkeit des Verfahrens zu Metallbestimmungen in biologischem Material gezeigt. Untersucht wird auch der Einfluß von Komplexbildnern (z. B. Citrat) aus den Pufferlösungen auf die Bestimmung. Bei der Calciumbestimmung mißt man bei 480 und bei 520 mμ.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **78**, 213—220 (1958). Fac. Med. Univ. Ottawa (Canada). — [2] SCHWARZENBACH, G., u. H. GYSLING: Helv. chim. Acta **32**, 1314 (1949); vgl. diese Z. **135**, 370 (1952). B. ROSSMANN

Über die schnelle Routinebestimmung von Magnesium (und Calcium) im Serum mit ÄDTA berichten H. J. CLAES, K. DE DONCKER und N. ROSSELLE[1]. Durch photometrische Titration werden einmal Calcium (Murexid als Indicator), zum anderen die Summe Calcium + Magnesium (Eriochromschwarz T als Indicator) bestimmt. — *Ausführung.* Zur *Calciumbestimmung* werden in einer Colorimeterküvette 0,5 ml Serum mit 0,15 ml 20%iger Natronlauge, 6 ml Wasser sowie mit 0,2 ml Indicatorlösung (enthaltend 40 mg eines Gemisches von einem Teil Murexid + 100 Teile Glucose) versetzt. Die Vermischung erfolgt durch einen elektrischen Rührer. Die Absorption wird nun bei 575 mμ oder mit dem Ilford-Filter Nr. 626 in Abhängigkeit von dem Zusatz an 0,00125 m ÄDTA-Lösung gemessen. Zur Bestimmung der *Gesamtsumme von Calcium und Magnesium* werden 0,5 ml Serum in der Küvette mit 6 ml Pufferlösung (4,1 g Glykokoll + 1,9 g NaOH + 3,2 g NaCl werden in Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt) und 0,2 ml Indicatorlösung (mit 40 mg eines Gemisches von 100 mg Eriochromschwarz T, 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 10 g Glucose) versetzt. Es wird wieder gerührt und photometrisch bei 660 mμ oder unter Verwendung des Ilford-Filters 607 mit 0,00125 m ÄDTA-Lösung titriert. Beleganalysen zeigen die Anwendbarkeit des Verfahrens.

[1] Chem. Weekbl. **55**, 39—40 (1959). Univ. Löwen (Belgien). H. ZIMMER

Über eine flammenphotometrische Calciumbestimmung in Serum mit einem Eppendorf-Flammenphotometer berichtet M. Filcek[1]. Das Spektrum wird in einer Acetylen-Luft-Flamme angeregt, wobei gegebenenfalls das leicht verunreinigte technische Acetylen durch ein Aktivkohlefilter vorher gereinigt wird. Gemessen wird die Intensität der Calciumoxydbande bei 622 mμ. Das Gerät ist mit einem Mehrfach-Interferenzfilter und Multiplier ausgestattet. Außerdem ist ein Brenngasumschalter vorgesehen, der es gestattet, während des Betriebs auf Propan umzustellen, da *Natrium* und *Kalium*, deren Konzentrationen im Serum meistens auch interessieren, vorteilhafter in der Propanflamme analysiert werden. Besonders wird darauf hingewiesen, daß durch die Verwendung eines Zerstäubers mit Vorkammer und Prallfläche, bei dem nur die feinsten Tröpfchen in die Flamme gelangen, der *Einfluß der Phosphorsäure auf die Calciumbestimmung* geringer wird.

[1] Ärztl. Laborat. **4**, 118—123 (1958). Netheler & Hinz G.m.b.H., Hamburg.

F. Rosendahl

Jodbestimmung im Blutserum auf Grund der katalytischen Wirkung von Jod auf das Redoxsystem Cer(IV)-sulfat–arsenige Säure. R. J. Magee und H. Spitzy[1] berichten über eine Nachprüfung der Arbeitsweise von J. Fischl[2], bei welcher die Katalyse durch Zugabe von Brucin zum Stillstand gebracht und dadurch eine Verbesserung des Bestimmungsverfahrens erzielt wird. Die Nachprüfung bestätigt die Brauchbarkeit der Arbeitsweise von Fischl, nur muß zur Farbentwicklung 10—12 min (statt 5 min) auf 105° C erhitzt werden. Die photometrische Auswertung sollte im Absorptionsmaximum bei 470 mm (statt bei 540 mm) erfolgen. Die Eichkurven für Jodmengen von 0,000—0,100 μg zeigen einen leicht gekrümmten Verlauf. Im Bereich bis 0,0125 μg J ist die Kurve aber praktisch eine Gerade. Die Anwendung des Verfahrens von Fischl auf die Jodbestimmung nach H. Spitzy, M. Reese und H. Skrube[3] bietet infolge methodischer Komplizierung keinen besonderen Vorteil.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 101—106. Paracelsus-Inst., Bad-Hall, und Univ. Graz (Österreich). — [2] Clin. chim. Acta **1**, 462 (1956); vgl. diese Z. **157**, 143 (1957). — [3] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 488; vgl. diese Z. **168**, 308 (1959).

A. Kurtenacker

Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung von SH-Gruppen in biologischem Material gründet E. Mussini[1] auf die Bildung eines gefärbten Komplexes zwischen Natrium-p-chlormercuribenzoat und Dithizon. Die Farbe dieser Verbindung ist normalerweise blau, wird aber in Gegenwart von Quecksilber gelb. Fügt man zu einer SH-Gruppen und p-Chlormercuribenzoat enthaltenden Lösung Dithizon, so erscheint sie um so tiefer blau, je mehr SH-Gruppen das Quecksilber des p-Chlormercuribenzoats binden. Je mehr freies p-Chlormercuribenzoat vorliegt, desto mehr entsteht an gelbgefärbter Komplexverbindung. Bringt man sonach einen SH-Gruppen enthaltenden Gewebeextrakt mit einer bestimmten Menge p-Chlormercuribenzoat zur Reaktion, so kann durch Titrieren mit Dithizon deren Konzentration ermittelt werden. — *Aufstellung der Eichkurve.* In Scheidetrichter bringt man Lösungen mit von 1—4 μg abgestuftem SH-Gehalt (235 mg Cysteinhydrochlorid in 100 ml, hiervon 20 ml auf 1000 ml verdünnt; 10 μg HS/ml), ergänzt mit dest. Wasser auf 5 ml und fügt 2 ml einer Lösung von p-Chlormercuribenzoesäure (das Na-Salz fällt man 3mal aus alkalischer Lösung mit Salzsäure), mit 10 μg/ml. Man wartet 1 min und schüttelt leicht. Nun versetzt man (in dieser Reihenfolge) mit 25 ml 0,3 n Essigsäure, 9 ml Chloroform und 1 ml Dithizonlösung (100 mg in 100 ml Chloroform, im Eisschrank aufbewahrt, und 3 ml hiervon vor Gebrauch mit 90 ml Chloroform verdünnt) und schüttelt kräftig 1 min lang. Nach

dem Absetzen der Phasen bringt man die untere in einen 10 ml-Zylinder, ergänzt zur Marke und mißt die Absorption bei 620 mμ. Etwaige Trübungen beseitigt man durch Zentrifugieren vor der Einstellung auf 10 ml. Die Eichkurve ist eine durch den Ursprung der Koordinaten verlaufende Gerade. *Cystein*, *Cysteamin* und *Glutathion* verhalten sich gleich. Glutaminsäure, Arginin, Tryptophan, Histidin und Glykokoll stören nicht. — *SH-Bestimmung in animalischen Geweben*. Die frisch entnommenen, gewogenen Organe gibt man in eine Lösung aus 1,25 ml 2,5%iger Sulfosalicylsäure und 1,25 ml einer Lösung von 335 mg Dinatriumäthylendiamintetraacetat in 100 ml je 100 g Material. Nach dem Zerreiben des Gewebes zentrifugiert man und nimmt an 0,25—1 ml der klaren Überstandslösung, die man im Scheidetrichter mit bidest. Wasser auf 5 ml verdünnt, die Bestimmung wie geschildert vor. Die nach der neuen Methode von verschiedenen Organen (*der Ratte*) erhaltenen Werte stimmen recht gut mit den Ergebnissen des amperometrischen Verfahrens[2] überein.

[1] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **34**, 1419—1421 (1958). Univ. Mailand (Italien). — [2] Kolthoff, I. M., and W. E. Harris: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 161 (1946); vgl. diese Z. **128**, 314 (1948). H. Freytag

Über ein Verfahren zur Direktbestimmung von Blutharnstoff mittels Urease und über die Phenol-Hypochlorit-Reaktion von Berthelot berichten P. Fleury und R. Eberhard[1]. Hiernach wird der im Blutserum gelöste Harnstoff durch Einwirkung von Urease direkt und vollständig in Ammoniak übergeführt, welches der Berthelotschen Reaktion nach einer Modifikation von Lubochinsky und Zalta unterworfen wird, wobei sich ein stabiler blauer Farbstoff bildet, der colorimetrisch oder photometrisch bestimmt werden kann. Das Original enthält ausführliche Angaben über die Durchführung der Bestimmung.

[1] Ann. pharmac. franç. **16**, 465—482 (1958). Fac. Pharmac. et Coopération pharmaç. franç., Paris (Frankreich). K. Söllner

Für die Bestimmung von Kreatininphosphat (KrP) und Orthophosphat in Geweben entwickeln E. Gerlach und J. Janke[1] ein *zweidimensionales papierchromatographisches Verfahren*, bei dem eine gute Trennung zwischen diesen beiden Phosphaten erreicht wird. Zunächst wird bei 18—20° C 24—36 Std lang absteigend mit einem ammoniakalischen Lösungsmittel gearbeitet, welches aus 45 ml Methanol, 30 ml Isopropanol, 15 ml 25%igem Ammoniak und 10 ml Wasser besteht. Bei ionenreichen Extrakten können 0,2 ml einer 0,1 m ÄDTA-Lösung je 100 ml Lösungsmittel zugegeben werden, wodurch die Ausfällung des Orthophosphats als NH_4MgPO_4 verhindert wird. Anschließend wird mit einem sauren Lösungsmittel (40 ml Diisopropyläther, 30 ml n-Butanol, 20 ml 98%ige Ameisensäure) senkrecht zur ersten Wanderungsrichtung bei 18—20° C 4 Std ebenfalls im absteigenden Verfahren entwickelt. Dadurch wird eine völlige Trennung des KrP und des Orthophosphats von den anderen Phosphaten erreicht. Bei Vergleichsversuchen sind 96,5—99,6% des zugesetzten KrP wiedergefunden worden. — *Arbeitsweise*. Zur Darstellung der Extrakte pulverisiert man die mit flüssiger Luft eingefrorenen Organe und Gewebe, bringt 300—600 mg des Pulvers in 1,5 ml eiskalte 0,3 n Perchlorsäurelösung, rührt bei 0° C 3 min intensiv und zentrifugiert 3 min mit 6000 U/min. Zum klaren Extrakt gibt man 3%ige ÄDTA-Lösung (3—4,5 mg ÄDTA/g Gewebe), neutralisiert mit 3 n Kalilauge gegen Phenolrot, läßt 60 min bei 0° C stehen und zentrifugiert dann vom ausgeschiedenen $KClO_4$. Man bringt 0,1—0,15 ml der Lösung auf Whatman-Papier Nr. 1, welches mit ÄDTA vorbehandelt ist, und trocknet im Kaltluftstrom. Nach der chromatographischen Entwicklung mit den beiden Lösungsmitteln besprüht man mit Molybdatreagens[2], trocknet 7 min bei

85° C, schneidet die im UV-Licht blau erscheinenden Flecke von KrP und Orthophosphat aus, verascht feucht und bestimmt den Phosphor nach I. BERENBLUM und E. CHAIN[3].

[1] Biochem. Z. **330**, 565—575 (1958). Univ. Freiburg/Br. — [2] HANES, C. S., and F. A. ISHERWOOD: Nature (London) **164**, 1107 (1949). — [3] Biochemic. J. **32**, 295 (1938); vgl. diese Z. **124**, 60 (1942). G. DENK

Aminosäuren. *Zur Papierchromatographie von Aminosäure-Kupferkomplexen* stellten M. T. BECK, J. CSÁSZÁR und T. HUSZKA[1] die Komplexe durch Schütteln der neutralisierten Aminosäurelösungen mit Kupfercarbonat bei gelinder Wärme her. Tropfen von 0,003 ml wurden auf Filtrierpapier Schl. & Sch. 2043/a aufgetragen und aufsteigend chromatographiert. Als Laufmittel bewährten sich mit Wasser gesättigtes Phenol und o-Kresol. Zum Nachweis der Metallkomponente des Komplexes ist Rubeansäure geeignet, es kann sodann die freigesetzte Aminosäure mit Ninhydrin entwickelt werden. Beim Chromatographieren von Aminosäuregemischen in dieser Weise überschritt die Schwankung der R_f-Werte die Versuchsfehler nicht. Es kann somit die bei der Chromatographierung von freien Aminosäuren auftretende Wechselwirkung durch Verwendung der Kupferkomplexe vermieden werden.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 438—439 (1958). [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ., Szeged (Ungarn). J. PLANK

Glucoronsäure läßt sich nach T. MOMOSE, Y. UEDA, M. YOSHINAGA, J. MASUI und M. NAGASAKI[1] durch Mischen der Probenlösung mit 0,2%iger Naphthoresorcinlösung und 6 n Salzsäure nach Erhitzen im Wasserbad durch Extraktion der gebildeten Farbe mit Benzylalkohol nachweisen. Durch Absorptionsmessung bei 615 mμ ist eine quantitative Bestimmung möglich. In 2 ml Lösung können 5 bis 125 μg ermittelt werden. Die Methode ist zur Bestimmung der Glucuronsäure in Gegenwart von Glucose in *Urin und Blut* geeignet.

[1] J. pharmac. Soc. Jap. **78**, 1064—1066 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Med. Fac. Univ. Kyusku (Japan). B. ROSSMANN

Serumeiweiß. *Eine Methode zur Elektrophorese auf 40 cm-Agarplatten* mit verbesserter Auftrennung von *Serumeiweißfraktionen* wird von V. NEUHOFF[1] beschrieben. Es wird auf Spiegelglasplatten gearbeitet, so daß eine Extinktions-

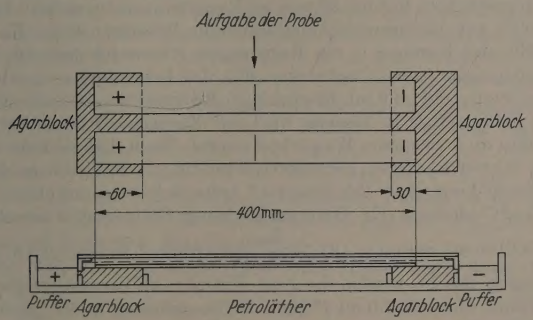

Abb. 1. Vorrichtung zur Elektrophorese nach NEUHOFF

messung der gefärbten Banden direkt auf dem Träger möglich ist. Mit 5 Milliamp. wandert eine Proteinfront auch ungestört über die gesamte Plattenlänge. Zur Herstellung der Platten wird 1—2%ige Agarlösung (25 ml filtrierte Lösung) heiß

auf die angewärmte Platte gegossen, durch Einlegen einer Kanüle kurz vor dem Erstarren wird eine Aufgaberille quer zur Längsrichtung geschaffen, die zur Aufnahme der Probe von 0,04 ml bestimmt ist. Ist die Probe aufgesaugt, so wird die Platte gewendet auf die Agarblöcke in Abb. 1 aufgelegt, die ebenfalls für jeden Versuch neu aus Danagar MG S 80 (1%ig in Veronalnatriumpufferlösung, p_H 8,2) hergestellt werden. Hierdurch wird nicht allein die notwendige elektrolytische Verbindung hergestellt, sondern zugleich eine wirksame Beschränkung der Diffusion von Pufferlösung aus den Puffertrögen mit den Elektroden erzielt. Bei der Elektrolyse wird mit Petroläther gekühlt. Danach wird die Agarschicht sofort mit dem Föhn getrocknet und mit Amidoschwarz 10 B gefärbt. Die Leistungsfähigkeit der Methode wird an Trennungen von Normalserum (3 α-Subfraktionen), an Plasmocytomserum (4 γ-Globulinkomponenten) und an Rattenserum (3 β-Fraktionen) demonstriert.

[1] Arzneimittel-Forsch. 8, 607—609 (1958). Univ. Tübingen. K. Cruse

Die Bestimmungsmethode der β-Lipoproteine im Serum mit Calciumchlorid und Heparin vergleichen M. Greppi, F. M. Antonini und L. Salvini[1] mit anderen Methoden. Das Calciumchlorid-Heparinverfahren beruht auf der Beobachtung von M. Burstein und J. Samaille[2], wonach in Gegenwart dieses Salzes Heparin (oder Dextransulfat) eine Trübung des Serums hervorruft, die durch selektive Ausfällung von β-Lipoprotein verursacht wird. Die Verff. zeigen an Hand statistisch gesicherter Ergebnisse, daß die turbidimetrische β-Lipoproteinbestimmung nach dieser Arbeitsweise (Zusatz von Heparin und Calciumchlorid zu 1:10 verdünntem Serum) auch ohne Dialyse zu sehr genau reproduzierbaren Resultaten führt. Das Verfahren ist rascher und einfacher als das elektrophoretisch-colorimetrische. Die Einzelheiten der kritischen Erörterung und eigene Versuchsergebnisse, auch in Hinsicht auf die klinische Kasuistik, sind dem Original zu entnehmen.

[1] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **34**, 1339—1343 (1958). Univ. Florenz (Italien). — [2] C. R. Acad. Sci. **240**, 2022 (1955); **241**, 664 (1955); **243** 527, 2185 (1956).

H. Freytag

Eine verbesserte Methode zur Bestimmung von freiem und gesamtem Cholesterin mit Hilfe der Eisenchloridreaktion wird von N. Crawford[1] vorgeschlagen. — *Arbeitsweise.* 0,5 ml Serum bringt man in 15 ml Alkohol-Äther (3:1) und läßt unter gelegentlichem Rühren 30 min bei Raumtemperatur stehen. Dann wird zu 25 ml aufgefüllt, gut durchgemischt und durch ein Whatman-Filter Nr. 41 filtriert. 2,0 ml des Filtrates kommen in ein Reagensglas (Gesamtcholesterin, GC), 2,0 ml in ein Zentrifugenglas (freies Cholesterin, FC). Im Reagensglas wird bei 65° C zur Trockne gedampft, mit 3,0 ml Eisenchlorid-Reagenslösung (1 ml einer 5%igen Lösung von $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in Eisessig wird mit Eisessig auf 50 ml verdünnt) versetzt und 5 min im kochendem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen setzt man 2,0 ml konz. Schwefelsäure zu, schwenkt vorsichtig um und mißt nach 30 min die Extinktion bei 560 mμ (E_{GC}). Als Standard behandelt man auf gleiche Weise eine Probe von 75 μg Cholesterin (E_S). Die gesuchte Menge GC im Serum berechnet sich wie folgt: mg GC/100 ml Serum $= 187{,}5 \cdot \frac{E_{GC}}{E_S}$ (im Original irrtümlich $187{,}5 \cdot \frac{E_S}{E_{GC}}$). — Zur Bestimmung des FC werden die 2 ml Extrakt im Zentrifugenglas auf etwa 1 ml eingedampft und mit 1,0 ml 1%iger Digitoninlösung in 50%igem, wäßrigem Äthanol versetzt. Man mischt gut durch, zentrifugiert nach 10—15 min bei 3000 U/min 10 min lang, pipettiert den Überstand vorsichtig ab, läßt den Rest auf ein Filter abtropfen, wäscht den Rückstand mit 4 ml Aceton und entfernt den Überstand wie oben. Nun versetzt man mit 3 ml Eisenchlorid-Reagenslösung und verfährt wie beim GC. — Das hier beschriebene Verfahren ist gut reproduzierbar,

einfach durchzuführen und ebenso spezifisch wie die Bestimmung mit dem Liebermann-Burchardschen Reagens.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 357—367 (1958). Queen Elizabeth Hosp., Birmingham (England). H. Pelzer

Zur Bestimmung von Aldosteron(I) in *Nebennieren-Homogenisaten* bewährt sich nach Untersuchungen von T. Di Perri, G. Bertelli, F. Ravenni und M. Lodone[1] folgende *Arbeitsweise*: Die Nebennieren werden nach Entfernung sofort in 5 ml physiologische Lösung gegeben und ehestens homogenisiert. Das in 100 ml physiologischer Lösung suspendierte Homogenisat verdünnt man mit gesätt. NaCl-Lösung auf 500 ml und extrahiert 2 Std lang mit dem gleichen Volumen Chloroform in einem Rotationsextraktor vom Cohen-Typ. Die Extraktion findet zweimal hintereinander mit jeweils 250 ml Chloroform statt. Die Chloroformlösung filtriert man im Vakuum, wäscht sie rasch mit 25 ml 1 n Natronlauge, dann mit 50 ml gesätt. NaCl-Lösung und bringt sie im Vakuum zur Trockne. Der Rückstand wird mit 2 ml 50 Vol-%igem Methanol aufgenommen und hierauf zweimal mit 0,5 ml eines Gemisches von Toluol und Petroläther (1 : 1) extrahiert und mit Äthanol auf 5 ml ergänzt. Genau 0,1—0,2 ml dieses Extrakts pipettiert man auf den Startpunkt eines 22 cm breiten und 55 cm langen Whatman-Nr. 1-Papierstreifens, der wiederholt mit Äthanol behandelt worden ist. Neben diesem Extrakt trägt man als Leitsubstanzen ein Gemisch von Cortison(II) und Cortisol(III) auf. Nach Sättigung des Streifens in der Chromatographierkammer entwickelt man 6 Std lang mit dem System Toluol-n-Octanol-Methanol-Wasser (98 : 2 : 70 : 30). Das Chromatogramm trocknet man bei Raumtemperatur und identifiziert die Flecken der Steroide im filtrierten UV (unter Umständen photographisch durch Kopieren). Zwischen den II- und III-Flecken befindet sich der I-Tüpfel. Man schneidet den I-Flecken aus und eluiert ihn mit je 1 ml 95 Vol-%igem Äthanol zweimal je 8 Std lang. Das so abgetrennte I ist zur Bestimmung noch nicht genügend rein, es muß nochmals chromatographiert werden. Hierzu ist das Eluat einzudampfen und wie das erste Mal auf den Papierstreifen aufzutragen (mit der halben Menge an Leitsubstanzen). Nach Sättigung entwickelt man mit dem System Toluol-Petroläther-Methanol-Wasser (70 : 30 : 50 : 50). Auch nach diesem Entwicklungsmodus befindet sich I zwischen II und III (Fluorescenz oder Photokopie). Man eluiert den betreffenden Papierabschnitt wie schon beschrieben mit 95 Vol-%igem Äthanol. Nach Ergänzung des Eluats auf genau 2 ml colorimetriert man gegen einen genau so hergestellten äthanolischen Papierextrakt als Blindprobe. Hierzu versetzt man die 2 ml Extrakt mit 0,25 ml einer Tetramethylammoniumhydroxydlösung (erhalten durch Zusatz von 1 ml der 10%igen wäßrigen Basenlösung zu 10 ml 95 Vol-%igem Äthanol) und 0,25 ml einer alkoholischen 5%igen Tetrazolblaulösung. Nach 25 min langem Stehen im Dunkeln fügt man 1 ml Eisessig zu und spektrophotometriert bei 510 mμ. Die in der Nebenniere enthaltene I-Menge errechnet sich aus der Beziehung $10 \cdot a \cdot E_{510}/n \cdot E_{510st.}$ Darin bedeuten: a die in einer Standardlösung enthaltene I-Menge, n die auf das erste Chromatogramm aufgetragene Extraktmenge und E_{510} bzw. $E_{510st.}$ die gemessenen Extinktionen der Prüf- bzw. Standardlösung.

[1] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **34**, 1366—1370 (1958). Univ. Siena (Italien). H. Freytag

---

Berichtigungen

In der Arbeit von W. Diemair u. K. Franzen[1] *Zur Analytik der Sorbinsäure* finden sich folgende Sätze:

„Von L. Rosenthaler wurden zwei qualitative Nachweisverfahren für Sorbinsäure angegeben. Das eine beruht auf der Reaktion der Sorbinsäure mit alkalischer

p-Diazobenzolsulfosäure. Hierbei entsteht eine farbige Verbindung. Der andere Nachweis beruht auf der Reaktion der Sorbinsäure mit p-Phenylhydrazinsulfosäure." Folgt ungünstige Beurteilung.

Die Arbeit, auf der diese Angaben beruhen, erbrachte den Nachweis, daß die von E. Fischer u. F. Penzoldt[2] angegebene Farbenreaktion für aromatische Aldehyde: Rotviolette Färbung, die durch Zusammenwirken von aromatischen Aldehyden, Diazobenzolsulfosäure und Natriumamalgam entsteht, in Wirklichkeit eine Reaktion ungesättigter Verbindungen ist[3]. In diesem Zusammenhang wurde das Verhalten zahlreicher ungesättigter Verbindungen, darunter auch das der Sorbinsäure, gegenüber alkalischer p-Diazobenzolsulfosäure und p-Phenylhydrazinsulfosäure mitgeteilt. Wenn z. B. über das Verhalten der Sorbinsäure gegenüber letzterer angegeben wird: Nach 3 Std kaum wahrnehmbar rosa, so kann man daraus doch nicht schließen, daß damit die Angabe eines Nachweisverfahrens für Sorbinsäure beabsichtigt war.

[1] Diese Z. **166**, 246 (1959). — [2] Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 657 (1883). — [3] Pharmac. Act. Helv. **31**, 53 (1956).

Prof. Dr. L. Rosenthaler, Bern, Seftigenstr. 40 (Schweiz)

Zur Arbeit von J. F. W. Tertoolen, D. A. Detmar und C. Buijze[1]: *Die spektrophotometrische Bestimmung von kleinen Mengen Blei . . .*

S. 403, Zeile 7 von unten: statt 1 g Blei lese man: 1 g Aluminium

S. 404, *Ausführung*, zweiter Absatz: statt: Die Lösung der 200 mg-Einwaage usw. . . . (9 Zeilen) lese man:

Die Lösung der 200 mg-Einwaage füllt man im 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf und entnimmt eine 20—200 μg Blei enthaltende Menge, die man in einem 250 ml-Becherglas mit 5 ml Kalium-Natriumtartratlösung (200 g/l) und 5 ml Natriumcitratlösung (100 g/l) versetzt. Man neutralisiert die Lösung mit Natronlauge und setzt 5 ml Lauge im Überschuß zu. Nach Zugabe von 10 ml Kaliumcyanidlösung (200 g/l) überführt man die Lösung in einen umwickelten Scheidetrichter von 250 ml mit kurzem Stiel. Die Lösung der 1 g-Einwaage versetzt man mit 30 ml Kalium-Natriumtartratlösung (200 g/l) und 20 ml Natriumcitratlösung (100 g/l). Man neutralisiert die Lösung mit Natronlauge, versetzt mit 10 ml Lauge im Überschuß und erwärmt vorsichtig bis zum möglichsten Klarwerden. Man oxydiert mit 10 ml gesättigtem Bromwasser, setzt 10 ml Kaliumcyanidlösung (200 g/l) hinzu und überführt in einen umwickelten Scheidetrichter (von 250 ml) mit kurzem Stiel. Nach Zugabe von 7,5 ml DDC-Lösung . . .

Man hat noch gefunden, daß (S. 404, Zeile 19 von unten) statt 3 min Schütteln auch 1 min genügt, und weiter, daß (S. 404, Zeile 2 von unten) eine schnellere Entfernung des Wismuts erreicht wird durch Schütteln mit Portionen von je 10 ml statt von 5 ml DADDC.

S. 405, Zeile 23 von oben: man neutralisiert mit Natronlauge, gibt davon 5 ml in Überschuß zu und arbeitet weiter wie oben.

S. 405, Zeile 8 von unten: besser versetzt man auch hier die Lösung mit 5 ml Natriumcitratlösung (100 g/l) nach Zusatz der Tartratlösung.

[1] Diese Z. **167**, 401—408 (1959).

Dr. G. J. van Kolmenschate, Institut für analytische Chemie TNO, Delft, Postbus 49 (Holland)

In der Arbeit von H. Werner[1] *Serienbestimmung von Bor in Sedimentgesteinen* soll die Mengenangabe für die Schwefelsäure auf S. 268, Zeile 3 1000 g konz. Schwefelsäure statt 100 g lauten.

[1] Diese Z. **168**, 266—268 (1959).